

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
CARLOS ROBADO

INTERACTION ENTRE CRISTALLITES  
SUR UN SUBSTRAT ANISOTROPE  
(CAS DE L'Au SUR (100)KCl)

FÉVRIER 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

Jamais ce travail n'aurait été accompli sans l'aide de ma femme, Josée, en qui j'ai dû puiser beaucoup de courage et de patience pour traverser les moments les plus difficiles de mes études. C'est avec amour et respect que je lui dois un gros merci.

Je remercie également mon directeur, M. Jean-Claude Zanghi, qui outre le fait de partager avec moi son savoir et son expérience, a démontré un dévouement exemplaire pour son travail en m'accordant une très grande disponibilité malgré les expériences de la vie qu'il a dû surmonter.

Je remercie enfin mes parents dont je suis fier et tout ceux qui de loin ou de près m'ont aidé tout au long de mes études.

À mes enfants : Frédéric et Valérie

## RÉSUMÉ

Dans les premiers stades de leur croissance, les films minces déposés sur des diélectriques sont constitués de cristallites distribués plus ou moins aléatoirement. La caractérisation morphologique de ces films est très importante pour évaluer les propriétés physiques du film et les interactions entre cristallites sur leur substrat.

Dans cette perspective, notre étude a pour but de vérifier que l'anisotropie du substrat combinée avec les champs de contrainte causés par les cristallites sur le substrat influencent l'acte de coalescence lors d'une coalescence dynamique. L'information contenue dans les fonctions de distribution radiales est alors exploitée avec la théorie de Born-Green-Yvon pour en extraire les potentiels d'interaction entre paire de cristallites. Cette démarche nous renseigne sur la nature anisotropique des interactions et nous mène à poser des hypothèses nouvelles concernant la fonction de distribution radiale. Les résultats obtenus permettent de visualiser la forme du champ de contrainte induit dans le substrat par les cristallites.

## TABLE DE MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	iii
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	x
LISTE DES SYMBOLES .....	xi
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I	
ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS	
D' INTERACTIONS ANISOTROPES .....	7
1.1 Équations de base .....	7
1.2 Fonction de corrélation .....	13
1.3 Équation de BGY .....	15
1.4 Passage au cas isotrope.....	17
1.5 Conclusion .....	22
CHAPITRE II	
FONCTION DE DISTRIBUTION .....	23
2.1 Mesure de la fonction de distribution radiale.....	23
2.1.1 Micrographie .....	23
2.1.2 Histogramme de taille .....	25
2.1.3 Fréquence d'apparition des distances intercrystallites .....	26
2.2 Représentation physique de $g(r)$ .....	27
2.3 Notion de quadrants .....	29

CHAPITRE III	
ANALYSE NUMÉRIQUE .....	32
3.1 Équations de BGY .....	32
3.2 Évaluation de $K_{BGY}$ .....	33
3.2.1 Limites d'intégration .....	33
3.2.2 Interpolation de $g_{\mu}(r)^{\nu}$ .....	36
3.2.3 $K_{BGY}$ .....	37
3.3 Boucle itérative $I_{BGY} \Leftrightarrow u(R)$ et potentiel initial .....	38
CHAPITRE IV	
RÉSULTATS .....	41
4.1 Potentiels obtenus pour les fonctions $g_{60}(r)^{\nu}$ .....	41
4.1.1 Symétrie .....	41
4.1.2 Fonctions de distribution .....	43
4.1.3 Potentiels respectifs .....	44
4.2 Potentiels correspondant à la série $g_{60}(r)^{\nu}$ par pas de $8^{\circ}$ .....	45
4.3 Force d'interaction et facteur de réussite à l'acte de coalescence .....	49
4.4 Discussion .....	51
4.5 Conclusion .....	53
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	54
APPENDICE A	
FONCTIONS DE GREEN .....	56
A.1 Théorème .....	56
A.2 Solution de l'équation (1.3.4) .....	57
APPENDICE B	
SOLUTION DE L'INTÉGRALE I .....	59
APPENDICE C	
LOI DES COSINUS .....	68
APPENDICE D	
TABLEAUX .....	69

APPENDICE E	
PROGRAMMES .....	71
LISTE DES RÉFÉRENCES .....	82

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Relation entre les différents paramètres de position. ....	18
2.1	a) coupe schématique du substrat lors de la nucléation; b) micrographie électronique correspondant au changement de palier (fig. 2.1a) pour une population de cristallites d'Au déposée sur un plan de clivage (100) <i>KCl</i> . ....	24
2.2	Histogramme de taille d'une collection de cristallites d'Au sur un plan de clivage (100) <i>KCl</i> : a) écart-type très étendu, reflet d'une hétérogénéité de surface ou d'un début de coalescence dynamique. Une telle collection de cristallites n'est pas retenue pour mesurer une fonction de distribution radiale; b) histogramme de taille présentant un faible écart-type, représentatif d'une surface homogène et d'une absence de coalescence dynamique. ....	25
2.3	Fréquence d'apparition des distances intercristallites. ....	26
2.4	Chaque quadrant fourni sa propre fonction de distribution "radiale" ou fonction de corrélation. ....	30
3.1	Représentation graphique de : a) surface générée par l'intégrant de $K_{BGY}$ pour une valeur de $R = 60\text{\AA}$ ; b) intégrant pour $R = 60\text{\AA}$ et $s = 50\text{\AA}$ en fonction de $r$ ; c) intégrant pour $R = 60\text{\AA}$ et $s = 300\text{\AA}$ en fonction de $r$ . ....	34
3.2	Représentation graphique de : a) surface générée par l'intégrant de $K_{BGY}$ pour une valeur de $R = 150\text{\AA}$ ; b) intégrant pour $R = 150\text{\AA}$ et $s = 50\text{\AA}$ en fonction de $r$ ; c) intégrant pour $R = 150\text{\AA}$ et $s = 300\text{\AA}$ en fonction de $r$ . ....	35
3.3	Représentation graphique de la surface générée par les valeurs de $K_{BGY}$ en fonction de $R$ et $s$ . ....	37



3.4	Évolution des potentiels d'interaction entre cristallites pour une même fonction de distribution en fonction de $R$ lors d'une itération : a) entre 50 et 300Å; b) entre 70 et 80Å. $u_0$ est le potentiel initial, pour $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ; $Au/(100)KCl$ .....	39
4.1	Plan de clivage (100) $KCl$ du substrat. ....	42
4.2	Fonctions de distribution d'une collection de cristallites sur un plan (100) $KCl$ . $g_{60}(r)^0$ et $g_{60}(r)^{180}$ pour $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ et $T = 373 \text{ K}$ . ....	42
4.3	Fonctions de distribution d'une collection de cristallites d' $Au$ sur un plan (100) $KCl$ pour différents quadrants : a) $g_{60}(r)^0$ , $g_{60}(r)^{60}$ et $g_{60}(r)^{120}$ ; b) $g_{60}(r)^{180}$ , $g_{60}(r)^{240}$ et $g_{60}(r)^{300}$ . ( $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ) .....	43
4.4	Potentiels finaux obtenus à partir des trois fonctions de distribution de la figure 4.3a. ( $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ) : a) entre 0 et 300Å; b) entre 60 et 150Å. ....	44
4.5	Schématisation des quadrants de la série $g_{60}(R)^\nu$ par pas de $8^\circ$ . ....	46
4.6	a) fonctions de distributions d'une collection de cristallites d' $Au$ sur (100) $KCl$ provenant de quadrants de $60^\circ$ décalés respectivement de 8, 16, 24, 32, 40 et $48^\circ$ par rapport au quadrant $0^\circ$ pris comme origine; b) les potentiels correspondant pour $\rho = 3,0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ et $T = 373 \text{ K}$ en fonction de $R$ . ....	47
4.7	Force d'interaction entre paire de cristallites pour les 7 quadrants de $60^\circ$ , décalés respectivement de 8, 16, 24, 32, 40 et $48^\circ$ par rapport à un quadrant $0^\circ$ pris comme origine : a) entre $5,0 \times 10^{-7} \text{cm}$ et $8,0 \times 10^{-7} \text{cm}$ , b) entre $5,0 \times 10^{-7} \text{cm}$ et $6,0 \times 10^{-7} \text{cm}$ . ....	50
4.8	a) barrière de potentiel pour $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{cm}$ , b) position du potentiel minimum; c) valeur de potentiel minimum; d) barrière d'activation $\Delta G$ en fonction de $\nu$ . ....	52
5.1	Schématisation du recouvrement des champs de contrainte pour deux directions différentes. ....	55

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
4.1	Position du potentiel $Ru_{min}(\text{\AA})$ et hauteur de la barrière de potentiel pour $R = 50,1 \text{\AA}$ . .....	48
4.2	Valeur de $\delta$ correspondant aux sept potentiels de la figure 4.6b et force d'interaction entre paire de cristallites pour $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{cm}$ . .....	51
D1	Valeurs expérimentales de la fonction de distribution dans différents quadrants, cas de l' $\text{Au}/(100)\text{KCl}$ ( $\bar{d} = 50 \text{\AA}$ ; $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ). .....	69
D2	Valeurs expérimentales de la fonction de distribution dans différents quadrants, cas de l' $\text{Au}/(100)\text{KCl}$ ( $\bar{d} = 50 \text{\AA}$ ; $\rho = 3,0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ; $T = 373 \text{ K}$ ). .....	70

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
<i>Au</i>	Or
<i>Cu</i>	Cuivre
<i>Pb</i>	Plomb
BGY	Born-Green-Yvon
FDR	Fonction de distribution radiale
$[hkl]$	Indices de Miller
<i>KCl</i>	Chlorure de potassium
<i>LiF</i>	Fluorure de lithium
$(100)KCl$	Plan de clivage (100) du <i>KCl</i>
$(111)Au$	Plan d'accrolement des cristallites d' <i>Au</i>
$(111)Au//(100)NaCl$	Plan $(111)Au$ en épitaxie sur le plan $(100)NaCl$

## LISTE DES SYMBOLES

$\text{\AA}$	$(10^{-10}m)$
$^{\circ}C$	Degré Celcius
$C^n$	Fonction de corrélation
$c$	Constante
$D$	Coefficient de diffusion des cristallites sur un plan de clivage
$\bar{d}$	Diamètre moyen des cristallites
$F(R)$	Force d'interaction entre paire de cristallites
$G(\vec{r} - \vec{r}')$	Fonction de Green
$\Delta G$	Barrière d'activation
$g^{(n)}$	Fonction de corrélation en présence de forces centrales
$g_{ij}$	Fonction de distribution radiale
$g_{\mu}(r)^{\nu}$	Fonction de distribution pour un quadrant donné
$k$	Constante de Boltzmann
$N$	Nombre de particules
$\langle N \rangle$	Nombre moyen de particules
$P^{(n)}$	Fonction de distribution
$R$	Distance entre les particules 1 et 2 ( $\text{\AA}$ )
$R^*$	Constante des gaz parfaits
$r$	Distance entre les particules 2 et 3 ( $\text{\AA}$ )
$\vec{r}_i$	Vecteur position de la particule $i$ par rapport à l'origine
$r_{ij}$	Distance entre la particule $i$ et $j$ en valeur absolue
$S$	Surface du substrat sur laquelle on dépose les cristallites
$s$	Distance entre les particules 1 et 3 ( $\text{\AA}$ )
$T$	Température ( $K$ )
$T_s$	Température du substrat lors du dépôt ( $K$ )
$T_r$	Température du recuit ( $K$ )
$t_r$	Temps de recuit ( $s$ )

$U$	Énergie potentielle totale du système
$u(r_{ij})$	Potentiel d'interaction entre paire de particules
$\tilde{u}_{ij}$	Potentiel d'interaction entre paire de particules (cas anisotrope)
$\tilde{u}'$	Dérivée du potentiel d'interaction (cas anisotrope)
$u_k$	Potentiel à la $k$ ième itération
$u^\nu$	Potentiel final pour un quadrant donné
$Z$	Distribution de Maxwell-Boltzman
$\beta$	Facteur de collision efficace
$\delta$	Facteur d'efficacité de choc
$\Delta_i$	Opérateur de Laplace
$\rho$	Nombre de cristallites par unité de surface
$\vec{\epsilon}$	Paramètre de couplage
$\nabla_i$	Opérateur différentiel agissant sur les coordonnées de la particule $i$
$\Theta$	Fonction échelon
$\sigma$	Écart-type
$\mu$	Ouverture du quadrant ( $^\circ$ )
$\nu$	Orientation du quadrant ( $^\circ$ )

## INTRODUCTION

L'arrivée de l'électronique amena la fabrication, par croissance épitaxiale sous ultra-vide, de couches métalliques très minces (couches minces). La cinétique de formation de ces couches minces fut étudiée sous tous ses aspects vers la fin des années 60 et se poursuivit à travers les années 70 jusqu'à ce jour. L'intérêt des recherches est motivé par la performance et la qualité des composants électroniques. Tout l'arsenal des méthodes d'étude des surfaces est utilisé: ultra-vide, diffraction de surface, analyse Auger, ... Ainsi que les connaissances antérieures sur les bases expérimentales de l'épitaxie (Royer, 1928) et des structures cristallines: Bunn (1933), Neuhaus (1950), Seifert (1953), Hocart *et al.* (1949) et Monier (1954 *a, b, c, d*) pour ne nommer que les travaux les plus importants, ont aidé à l'élaboration de nouvelles théories pour expliquer les phénomènes observés dans chaque phase de formation d'une couche mince.

Les travaux de Bauer (1958, 1972), ont permis de faire une classification topologique basée sur des considérations thermodynamiques quant aux modes de croissance épitaxiale. Trois modes furent alors identifiés et portent les noms des auteurs qui ont contribué à les définir. Ils sont :

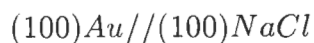
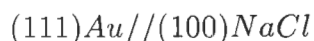
- a) Le mode Frank-Van der Merve qui est une croissance couche par couche et dont l'étude la plus complète est celle de Thomy *et al.* (1969, 1970, 1972) pour un dépôt de Xe sur un support (0001) graphite.
- b) Le mode Stranski-Krastanov qui est décrit par la croissance d'une couche 2D sur laquelle se forment des cristallites 3D, on peut citer les auteurs Henrion *et al.* (1972) et Sepulveda *et al.* (1977) qui ont utilisé des cristaux de Cu d'une grande pureté sur lesquels ils ont déposé du Pb.

c) Et le mode de croissance Volmer-Weber qui est représenté par les métaux de forte énergie de cohésion  $Au, Ag, Cu, \dots$ , déposés sur des substrats de faible énergie de cohésion comme les halogénures alcalins, des oxydes, des sulfures...

Ce dernier mode de croissance présente, dès le début, la formation de cristallites tridimensionnels. Les méthodes de diffraction électronique et la microscopie électronique ont permis d'étudier ce mode et de partager la croissance d'une couche mince en cinq phases distinctes.

- La première phase est la nucléation, lorsque les atomes du métal vaporisé touchent la surface du substrat, ceux-ci migrent sur ladite surface, se fixent sur des sites d'adsorption et agissent comme des noyaux de condensation.
- La phase post-nucléatoire ou "granulaire" est caractérisée par le grossissement des noyaux de condensation. Ces cristallites de forme hémisphérique restent invisibles jusqu'à la taille de  $5\text{\AA}$ . Chapon *et al.* (1972) ont déterminé, par un procédé de décoration, que les cristallites visibles ne constituent qu'une partie de la masse d'or déposée sur le substrat.
- La troisième phase survient lorsque les cristallites, déjà de grande taille  $\bar{d} > 100\text{\AA}$ , se fusionnent pour former des îlots. La structure dite "insulaire" est caractérisée par une diminution de leur densité et en même temps une augmentation de leur taille.
- Une première couche, dite "lacunaire" se forme lorsque les îlots se lient les uns aux autres.
- On identifie la dernière phase par le comblement des lacunes. Au terme du dépôt, la couche devient un film continu.

On s'est aperçu que dès le stade granulaire, pour des dépôts d'or sur  $(100)NaCl$ , les cristallites présentent deux orientations épitaxiales :



Après avoir démontré que la théorie macroscopique de la nucléation était inappropriée pour les systèmes considérés, Walton (1962, 1963) proposa une explication du phénomène basée sur la nucléation à l'échelle atomique voulant que, dès la première phase, les germes soient en orientation épitaxique et qu'ils y restent jusqu'à leur taille de visibilité. Son idée de base consiste à expliquer l'épitaxie (111)*Au* par un germe supercritique constitué de 3 atomes en forme de triangle équilatéral à plat sur (100)*NaCl* et dans la bonne orientation épitaxique. L'autre épitaxie, (100)*Au*, proviendrait d'un germe constitué de 4 atomes disposés en carré.

Le modèle de Walton s'est avéré inexact lorsque les expériences de Masson *et al.* (1971); Métois *et al.* (1972) ont utilisé des répliques de carbone permettant de transférer les cristallites dans le microscope électronique pour démontrer que l'installation d'une épitaxie est sans rapport avec la nucléation. L'expérience en cause consistait à condenser de l'*Au* sur un substrat froid,  $T_s = 20^\circ C$  et dans un vide de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  *torr* pour ensuite appliquer des recuits à des températures modérées,  $T_s = 180^\circ C$  et  $T_s = 250^\circ C$ , pendant un temps  $t_r = 300$  s. Les auteurs ont remarqué les faits suivants: a) un déplacement de la granulométrie vers les grands diamètres, b) l'installation de l'épitaxie (100)*Au* pour les cristallites de grande taille seulement et c) le passage du désordre azimutal (avant recuit) à l'épitaxie (111)*Au* (après recuit) pour des cristallites de petite taille. L'apparition subite chez les gros cristallites de l'épitaxie (100)*Au* reste pour le moment inexpliquée mais nous savons maintenant que c'est dans la phase post-nucléatoire que surviennent ces changements.

Pour interpréter ces observations, il faut admettre l'existence du phénomène de coalescence (Backmann *et al.*, 1965) qui est dû à un transfert de masse entre les cristallites. Deux concepts ont été proposés dans le but d'expliquer la croissance des germes (cristallites). L'un d'eux, proposé par Chakraverty (1967) est le mécanisme de transfert de masse suivant un mûrissement d'Ostwald. Mécanisme par lequel les gros cristallites échangent leurs atomes, via la surface, pour compenser leur différence de tension de vapeur au détriment des cristallites de petite taille. L'autre concept proposé par Phillips *et al.* (1968) est la coalescence dynamique lequel représente le transfert de masse par chocs intercristallites.

Par la suite, il a été démontré (Masson *et al.*, 1968) que le mûrissement



d'Ostwald ne pouvait être opérant aux températures auxquelles ont lieu les expériences. Les chercheurs ont donc porté une plus grande attention à l'idée de coalescence dynamique car pour qu'elle soit acceptée, il fallait démontrer que les germes sont mobiles sur le substrat, interagissent entre eux et coalescent.

Encore une fois, en utilisant la technique de réplique-transfert Masson (1971) réussit à montrer que les cristallites sont bel et bien mobiles sur le substrat. Son expérience a même permis de mesurer le coefficient de diffusion des cristallites  $D$  ainsi que leur vitesse de déplacement.

Une expérience indépendante (Zanghi *et al.*, 1974) démontra avec certitude la mobilité des cristallites. Deux collections identiques de cristallites d' $Au$  sont produites sur  $(100)KCl$  à  $20^{\circ}C$  avec un montage expérimental capable de reproduire, sans remise à l'air, la condensation d'un flux métallique d'or de  $1,3 \times 10^{13}$  atomes  $cm^{-2}s^{-1}$  pendant 30 secondes sur une surface fraîchement clivée. L'une est recuite à  $T_r = 70^{\circ}C$  pendant  $t_r = 900$  s, tandis que l'autre sert de témoin. Une étude granulométrique permet de voir que les deux collections présentent le même histogramme de taille mais que la distribution radiale du système témoin est différente de la distribution radiale du système après recuit. Les cristallites se sont donc déplacés durant le recuit.

Ces résultats expérimentaux ont permis d'établir une théorie de la coalescence dynamique capable d'expliquer à la fois l'orientation épitaxique des cristallites et l'évolution de leur taille. Se basant sur l'évolution temporelle d'un histogramme de taille Métois (1974) décrit l'acte de coalescence comme suit : lorsque deux cristallites  $(111)Au$  se rencontrent, ils coalescent et forment un cristallite immobile sur le substrat avec une orientation épitaxique  $(100)Au$ . La croissance de ce dernier ne peut se faire qu'avec la collision d'un autre cristallite mobile  $(111)Au$ . Lors du recuit les cristallites  $(100)Au$  augmentent en nombre sur la surface, et lorsque le système devient dépourvu de cristallites mobiles le processus de coalescence par chocs intergranulaires arrête.

La mobilité des cristallites  $(111)Au$  est caractérisée par un coefficient de diffusion  $D$  pouvant être calculé à partir de la théorie du mouvement brownien des cristallites formulée par Kern *et al.* (1971). Suite aux remarques de Venables (1973) et Robertson (1973) voulant que tous les chocs ne soient pas efficaces,

Métois se propose alors de calculer le facteur d'efficacité de choc  $\delta$ . Il compare l'évolution temporelle des histogrammes de taille obtenus expérimentalement avec des histogrammes de taille calculés théoriquement et détermine un facteur de collision efficace  $\beta$ . Selon la théorie utilisée  $\beta = 2\pi\delta D\rho$ , où  $\rho$  est la densité initiale des cristallites, Métois trouve que  $10^{-6} < \delta < 10^{-4}$ . Ce résultat tient compte des extrapolations faites pour déterminer les coefficients de diffusion à des températures élevées,  $T \geq 200^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, à partir de ses fonctions de distribution radiales et considérant le fait que les cristallites (111)*Au* constituent une collection mobile Zanghi *et al.* (1975) utilisent la mécanique statistique des molécules gazeuses pour extraire le potentiel d'interaction intercristallites. En effet, les travaux de Yvon (1935) et de Born et Green (1946) ont permis d'élaborer une théorie statistique (Hill, 1956) capable de relier la fonction de distribution radiale avec le potentiel d'interaction interatomique pour des systèmes tridimensionnels. Voyant l'utilité de cette théorie, *approximation de Born, Green et Yvon* (BGY), Zanghi réussit de façon analogue à adapter la théorie pour des systèmes bidimensionnels (ou de surface). Les équations intégrales ainsi trouvées conservent le même nom et furent publiées plus tard par Chan (1977). Avec cette théorie, Zanghi confirme l'existence d'une force d'interaction répulsive entre cristallites et calcule une barrière d'activation  $\Delta G$  devant être surmontée par les cristallites lors du choc pour réussir l'acte de coalescence. De cette activation résulte un facteur  $\delta = \exp(-\Delta G/R^*T) \simeq 10^{-1}$  (où  $R^*$  est la constante des gaz parfaits), ce qui est grand par rapport au facteur trouvé par Métois.

Déjà, Cabrera (1965) avait démontré mathématiquement que les cristallites génèrent un champ de déformation sur le substrat qui s'étend bien au-delà des frontières physiques du cristallite. Cette déformation est causée par l'adaptation, dans l'interface, des paramètres épitaxiques du dépôt et du substrat. La superposition des champs de déformation à l'approche de deux cristallites, doit donc se traduire par une répulsion. De ce fait, la discordance qu'il y a entre les résultats de Métois et de Zanghi concernant le facteur  $\delta$ , nous incite à considérer l'anisotropie du substrat comme étant un des facteurs pouvant influencer l'acte de coalescence.

Des auteurs tels que Geguzin *et al.* (1974) et Matsokin (1993) ont vu ap-

paraître des rosettes de frittage sur un substrat de fluorure de lithium après avoir recuit un dépôt amorphe de même nature à des températures élevées ( $740^{\circ}\text{C}$ ). Même si les dimensions du dépôt de  $\text{LiF}$  amorphe sont très supérieures aux dépôts d'or utilisés par Zanghi, la notion d'un champ de contrainte non-uniforme autour du dépôt (rosette de frittage) est envisageable à des échelles beaucoup plus petites.

Le sujet présenté dans ce mémoire consiste donc à mettre en évidence l'anisotropie du substrat pour essayer de faire correspondre la théorie avec les résultats expérimentaux.

## CHAPITRE I

### ÉQUATION DE BGY À DEUX DIMENSIONS DANS LE CAS D' INTERACTIONS ANISOTROPES

Kappus (1978), suivant l'approche de Hill (1956), dérive une forme intégrodifférentielle de l'approximation de BGY pour des systèmes bidimensionnels dans le cas d'interactions anisotropes. Sa démarche consiste à généraliser la théorie pour qu'elle puisse être applicable à tous les genres d'interactions (isotropes et anisotropes). Il démontre ainsi que le cas élaboré pour des interactions isotropes (Chan, 1977) est un cas particulier de cette forme intégrodifférentielle. Toute cette théorie fut par la suite reprise et vérifiée par Guerchi (1994). Ce chapitre, retrace donc toutes les étapes franchies par Kappus et Guerchi ainsi que le passage au cas isotrope.

#### 1.1 Équations de base

Dans un système fermé de  $N$  particules ponctuelles en équilibre dynamique sur un plan de surface  $S$  et à température constante  $T$ , l'énergie potentielle totale du système, si celui-ci est dans la configuration  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\xi})^\dagger$ , peut s'écrire de façon générale:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\xi}) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \xi_i \xi_j u(r_{ij}). \quad (1.1.1)$$

---

<sup>†</sup>  $\vec{\xi}$  correspond au paramètre de couplage entre les différents cristallites. La notation  $\vec{\xi}$  utilisée ici représente la série  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ , où chaque élément varie de zéro à un.

On fait l'hypothèse que l'énergie potentielle totale est la somme de toutes les énergies potentielles de paire entre les particules  $i$  et  $j$ . Aussi la mobilité des particules, pour le cas considéré (cristallites d'or déposés sur un plan (100)KCl), nous permet de poser que le paramètre de couplage  $\vec{\xi}$  est égal à un (couplage complet des forces intercristallites  $\vec{\xi} = 1 \Rightarrow \xi_1 = \xi_2 = \dots = \xi_N = 1$ ). Ainsi on compare les liens cristallites-cristallites à ceux d'un fluide réel :

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, 1) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.1.2)$$

d'autre part, à l'opposé lorsque  $\vec{\xi} = 0$ , l'énergie potentielle totale du système est nulle. L'introduction du paramètre de couplage dans le texte a pour but d'avertir le lecteur que  $\vec{\xi} = 1$  constitue une approximation reliée à la mobilité des cristallites.

Supposons que l'on observe un très grand nombre de particules  $N$  dont l'énergie potentielle totale est définie par (1.1.1), avec  $\vec{\xi} = 1$ , la probabilité que la particule 1 se trouve dans un élément de surface  $d\vec{r}_1$  à proximité du point  $\vec{r}_1$ , et que la particule 2 se trouve dans  $d\vec{r}_2$  au point  $\vec{r}_2$ ,  $\dots$  et que la particule  $N$  se trouve dans  $d\vec{r}_N$  au point  $\vec{r}_N$  est égale à:

$$\frac{\exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z} . \quad (1.1.3)$$

Introduisant ainsi la notion de fonction de partition  $Z$  définie en (1.1.4) avec  $k$ , la constante de Boltzmann:

$$Z = \int_{\dots} \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (1.1.4)$$

Définissons la probabilité  $P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  de rencontrer la particule 1 dans  $d\vec{r}_1$  au point  $\vec{r}_1$ , et la particule 2 dans  $d\vec{r}_2$  au point  $\vec{r}_2$ ,  $\dots$  et la particule  $n$  dans  $d\vec{r}_n$  au point  $\vec{r}_n$  comme étant la somme de toutes les probabilités (1.1.3) et ce, peu importe la configuration des  $N - n$  particules restantes. Deux particules ne peuvent occuper le même élément de surface et donc pour

respecter la configuration que l'on a donnée aux particules  $1, \dots, n$  on doit écrire la relation suivante:

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z}. \quad (1.1.5)$$

Si au départ les  $1, \dots, n$  particules se positionnent aléatoirement dans les éléments de surface  $d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  et si nous définissons  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  par :

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z}. \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

Alors,  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  représente la probabilité différentielle de rencontrer n'importe quelle particule du système dans  $d\vec{r}_1$  au point  $\vec{r}_1$ , n'importe quelle autre particule dans  $d\vec{r}_2$  au point  $\vec{r}_2$ ,  $\dots$  et une autre dans  $d\vec{r}_n$  au point  $\vec{r}_n$ . Le terme devant  $P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  dans l'équation (1.1.6) vient du fait qu'on a  $N$  choix pour  $d\vec{r}_1$ ,  $N-1$  choix pour  $d\vec{r}_2$ ,  $\dots$  et  $N-n+1$  choix pour  $d\vec{r}_n$ . En d'autres termes cela s'écrit :

$$N(N-1) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.1.7)$$

Continuons, pour obtenir l'équation de base, nécessaire à l'obtention de la forme intégral-différentielle de Kappus (1978), nous devons appliquer l'opérateur logarithmique ( $\ln$ ) à chaque membre de l'équation (1.1.6). Ainsi :

$$\begin{aligned} \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \ln \frac{N!}{(N-n)!} - \ln Z \\ &+ \ln \int_S \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N. \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

On peut ensuite différentier (1.1.8) par rapport aux coordonnées de la particule 1<sup>†</sup>. L'opérateur  $\nabla_1$  annule le premier terme de droite. Et puisque  $Z$  ne dépend pas des coordonnées des  $N$  particules, le deuxième terme s'annule aussi. L'équation (1.1.6) peut alors s'écrire sous la forme intégral-différentielle suivante :

$$\nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \frac{-\frac{1}{kT} \int_{\vec{S}} \int \nabla_1(U) \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \quad (1.1.9)$$

De plus, l'opérateur gradient  $\nabla_1$  appliqué à l'énergie potentielle totale du système, n'agit que sur les coordonnées de la particule 1. Nous avons d'après la relation (1.1.1), pour un fluide réel, l'équation :

$$\begin{aligned} \nabla_1 U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 u(r_{1i}), \\ &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \nabla_1 u(r_{1i}). \end{aligned} \quad (1.1.10)$$

En remplaçant ce dernier terme dans l'équation (1.1.9), on obtient:

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \\ &= \frac{\sum_{i=2}^n \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N} \\ &+ \frac{\sum_{i=n+1}^N \int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{\int_{\vec{S}} \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}. \end{aligned} \quad (1.1.11)$$

---

<sup>†</sup>  $Z$  ne dépend pas des coordonnées des  $N$  particules.

Et comme la somme du premier terme de droite est indépendante de  $\vec{r}_{n+1} \cdots \vec{r}_N$  on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \\
 \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \times \\
 \left[ \frac{\int_S \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(r_{1i}) d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \cdots d\vec{r}_N}{\int_S \int \exp[-U/kT] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N} \right] d\vec{r}_i .
 \end{aligned} \tag{1.1.12}$$

En observant le terme entre crochets, dans le membre de droite de (1.1.12), nous pouvons diviser le numérateur et le dénominateur par  $Z$ . Avec l'utilisation de la définition (1.1.5) l'équation devient plus transparente. Et on peut écrire:

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
 + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \left[ \frac{P^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \right] d\vec{r}_i .
 \end{aligned} \tag{1.1.13}$$

De la même façon, la définition (1.1.6) nous permet d'écrire (1.1.13) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] = \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
 + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(r_{1i}) \left[ \frac{1}{N-n} \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_i)}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \right] d\vec{r}_i .
 \end{aligned} \tag{1.1.14}$$



C'est ici que l'équation devient intéressante puisque nous voulons, en pratique, réduire le problème à celui d'un système à trois particules, la troisième particule étant représentative de l'ensemble des autres particules. Suivant cette approximation, on se rend compte que l'on somme  $N - n$  fois le même terme dans la deuxième partie de l'équation (1.1.14). La simplification se réalise en posant  $i = n + 1$  de sorte que (1.1.14) s'écrit:

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln[\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)] &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(r_{1i}) + \\
 &+ \int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_{n+1})}{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \nabla_1 u(r_{1(n+1)}) d\vec{r}_{n+1} .
 \end{aligned}
 \tag{1.1.15}$$

Pour  $n = 2$ , on a:

$$-kT \nabla_1 \ln[\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = \nabla_1 u(r_{12}) + \int_S \frac{\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3 .
 \tag{1.1.16}$$

Dans l'équation (1.1.15), la connaissance de  $\rho^{(n)}$  implique la connaissance de  $\rho^{(n+1)}$  ainsi, il nous faut donc briser la chaîne d'interdépendance des  $\rho^{(n)}$  pour espérer obtenir une solution. L'*Approximation de superposition* introduite par Kirkwood (1935) nous procure un lien explicite entre  $\rho^{(3)}$  et  $\rho^{(2)}$  de la façon suivante :

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \rho^{(1)}(\vec{r}_3)} ;
 \tag{1.1.17}$$

qui exprime la densité de probabilité de rencontrer un triplet  $(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3)$  par le produit des trois densités de probabilité de rencontrer la paire  $(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$ ,  $(\vec{r}_1 \vec{r}_3)$  et  $(\vec{r}_2 \vec{r}_3)$  divisé par le cube du nombre de particules par unité de surface puisque  $\rho^3 = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \rho^{(1)}(\vec{r}_3)$ . Tiré de Hill (1956, p. 201) où il est démontré que :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{S} = \rho. \quad (1.1.18)$$

Ceci nous permet de simplifier la forme de l'équation (1.1.16) à l'aide des relations (1.1.17) et (1.1.18) :

$$-kT\nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho^3} \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \rho^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \nabla_1 u(r_{13}) d\vec{r}_3. \quad (1.1.19)$$

Cette équation est générale et peut servir comme équation de base pour élaborer la théorie relative aux systèmes bidimensionnels présentant des interactions anisotropes. Mais d'abord il faut introduire le concept de fonction de corrélation pour un tel système.

## 1.2 Fonction de corrélation

Dans le cadre de la physique statistique, lorsque deux événements n'ont aucun lien entre eux, on dit que la probabilité d'apparition de l'événement "un" est indépendante de la probabilité d'apparition de l'événement "deux". Dans ce cas, la probabilité d'obtenir une configuration donnée de  $n$  particules s'écrit comme le produit de toutes les probabilités individuelles :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = [P^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1] \dots [P^{(1)}(\vec{r}_n) d\vec{r}_n]. \quad (1.2.1)$$

Par contre si les probabilités sont dépendantes, (i.e. que l'apparition d'un événement est relié à l'apparition d'un autre événement), alors on peut introduire le concept de fonction de corrélation  $C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  qui représente le facteur par lequel  $P^{(n)}$  diffère de sa valeur si les probabilités étaient indépendantes. L'équation analogue de (1.2.1) pour le cas des probabilités dépendantes s'écrit :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = P^{(1)}(\vec{r}_1) \dots P^{(1)}(\vec{r}_n) C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.2.2)$$

Comme précédemment nous pouvons définir une autre fonction de corrélation avec la relation suivante :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \dots \rho^{(1)}(\vec{r}_n) g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.2.3)$$

Lorsqu'on est en présence de forces centrales, pour  $n = 2$ , la fonction  $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  (Kirkwood 1935) est communément appelée "*fonction de distribution radiale, (RDF)*". Bien entendu, les deux fonctions de corrélation sont reliées par la formule suivante (Hill 1956) :

$$g^{(n)} = \frac{C^{(n)} N!}{N^n (N - n)!} \quad (1.2.4)$$

Il est donc possible de retrouver la fonction  $C^{(2)}$  à partir de  $g^{(2)}$ . Finalement, en présence d'un fluide ( $\xi = 1$ ) nous pouvons introduire la propriété suivante :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n), \quad (1.2.5)$$

qui découle de la simplification de l'équation (1.2.3). Lorsque  $n = 2$ , cette relation devient :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (1.2.6)$$

La fonction de corrélation  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv g^{(2)}(r_{12}) = g_{12}^\dagger$  conduit, pour un système où les forces intercrystallites sont centrales, à la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Ainsi, on trouve qu'il est préférable d'utiliser  $g^{(n)}$  plutôt que  $C^{(n)}$ , mais cette dernière peut toujours être trouvée en recourant à l'équation (1.2.4).

---

<sup>†</sup>  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

### 1.3 Équation de BGY

Pour nous permettre de distinguer le cas isotrope du cas anisotrope nous allons introduire la notation suivante  $\tilde{u}_{ij} = u(r_{ij})/kT$ . Ce qui nous permet de réécrire la relation (1.1.19) avec l'aide de l'équation (1.2.6) :

$$-\nabla_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} g_{23} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3. \quad (1.3.1)$$

Il est maintenant tout à fait légitime de remplacer  $g_{23}$  par  $[g_{23} - 1]$  dans la dernière équation car si on pose  $n = 1$  dans l'équation (1.1.15) on trouve par symétrie et selon la notation déjà définie que :

$$\rho \int_S g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3 = 0. \quad (1.3.2)$$

En outre, remplacer  $g_{23}$  par  $[g_{23} - 1]$  ne change pas la valeur de l'intégrale (1.3.1) qui devient :

$$-\nabla_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] = \rho \int_S g_{13} [g_{23} - 1] \nabla_1 \tilde{u}_{13} d\vec{r}_3. \quad (1.3.3)$$

Dans le but de rendre cette équation sous une forme purement intégrale, nous allons encore appliquer l'opérateur  $\nabla_1$  aux deux membres de l'équation (1.3.3) :

$$\begin{aligned} \Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &= -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3, \\ \Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &\equiv H_{12}. \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Notre équation, qui comporte l'opérateur de Laplace  $\Delta$ , est une équation de Laplace à deux dimensions pouvant être résolue avec l'aide des fonctions de

Green. Le théorème décrit dans l'appendice A, p. 56 , nous permet d'écrire l'équation (1.3.4) sous la forme :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln[|r_{14}|] H_{14} d\vec{r}_4, \quad (1.3.5)$$

où le terme  $H_{14}$  découle de l'équation (1.3.4) dans lequel on a changé l'indice 1 par l'indice 4. La raison pour laquelle l'indice 4 apparaît dans nos formules c'est que nous utilisons un modèle à 4 particules dans lequel cette dernière est considérée comme point de repère. Nous pouvons ainsi évaluer les interactions de paire suivant une direction donnée. Poursuivons, l'équation (1.3.5) s'écrit :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = -(2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4. \quad (1.3.6)$$

Maintenant, la deuxième intégrale peut être résolue par parties avec la formule générale que l'on retrouve facilement dans les tables :

$$\int v d\omega = v\omega - \int \omega dv. \quad (1.3.7)$$

Si on pose  $v = \ln[|r_{14}|]$  et  $d\omega = \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} d\vec{r}_4$ , alors :

$$\begin{aligned} \omega &= \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\}, \\ dv &= \frac{1}{|r_{14}|} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|} d\vec{r}_4, \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

et l'intégrale devient :

$$\int_S \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|] d\vec{r}_4 =$$

$$[\{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \ln[|r_{14}|]]_S - \int_S \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.3.9)$$

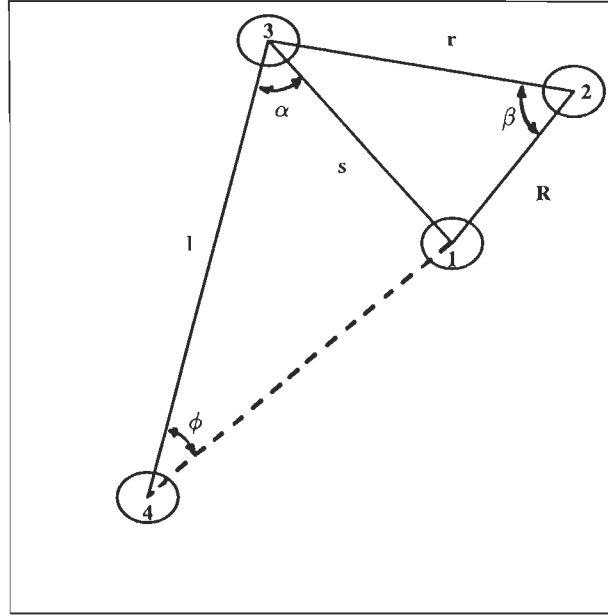
Lorsqu'on évalue le premier terme de l'équation (1.3.9), on s'aperçoit que celui-ci s'annule sur toute la surface et donc l'équation (1.3.6) peut maintenant s'écrire :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \{ \nabla_4 \tilde{u}_{43} \} \frac{\vec{r}_{14}}{|r_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.3.10)$$

On est arrivé à la forme intégrale de l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions anisotropes. La résolution numérique de cette équation comporte une difficulté majeure; l'échantillonnage ne nous permet pas de mesurer avec précision la fonction de corrélation dans une direction donnée. Devant cet obstacle, Zanghi a eu l'idée de mesurer la fonction  $g_{ij}$  dans différents secteurs de même ouverture et suivant une même direction. Cette méthode nous oblige à supposer que la distribution des cristallites dans chaque secteur est isotrope. Par conséquent il faut traiter le problème pour chaque direction avec l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions isotropes.

#### 1.4 Passage au cas isotrope

Le modèle que nous avons utilisé dans la section précédente pour obtenir la relation (1.3.10) apparaît dans la figure 1.1. Dans laquelle les distances inter-cristallites sont définies par les lettres  $r$ ,  $s$ ,  $R$  et  $l$ .



**Figure 1.1** Relation entre les différents paramètres de position.

Après developpement du terme  $\nabla_4 \tilde{u}_{43}$  de l'équation (1.3.10), nous pouvons écrire :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S g_{43} \tilde{u}'_{43} \frac{\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14}}{|r_{34}| |r_{14}|^2} d\vec{r}_4 . \quad (1.4.1)$$

La figure 1.1 nous permet d'écrire les relations suivantes :

$$|r_{14}|^2 = l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha, \quad (1.4.2)$$

$$\vec{r}_{34} \cdot \vec{r}_{14} = |r_{14}| l \cos \phi,$$

où :

$$\cos \phi = \frac{l - s \cos \alpha}{|r_{14}|}. \quad (1.4.3)$$

Il nous est maintenant possible d'écrire l'équation (1.4.1) sous la forme :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g_{23} - 1] d\vec{r}_3 \int_S \frac{g_{43} \tilde{u}'_{43} l(l - s \cos \alpha)}{l(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\vec{r}_4 . \quad (1.4.4)$$

Dans laquelle, les fonctions de distribution radiales  $g_{12}$ ,  $g_{23}$  et  $g_{43}$  de même que le potentiel  $\tilde{u}_{12}$  et  $\tilde{u}'_{43}$  peuvent être représentés suivant la nouvelle notation. Alors :

$$\begin{aligned} \ln g(R) + \tilde{u}(R) = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g(r) - 1] d\vec{r}_3 \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \times \\ \underbrace{\int_0^{2\pi} \frac{(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} l d\alpha}_I . \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

Pour nous permettre d'évaluer la dernière intégrale, nous avons posé  $d\vec{r}_4 = l dl d\alpha$  dans l'équation (1.4.4) qui représente l'élément de surface en coordonnées polaires. L'évaluation complète de l'intégrale  $I$  est développée dans l'appendice B, p. 59. La solution de cette intégrale est :

$$I = 2\pi \Theta(l - s), \quad (1.4.6)$$

où,  $\Theta$  est la fonction échelon définie par :

$$\Theta(l - s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s \\ 0 & \text{si } l < s \end{cases} . \quad (1.4.7)$$

Si on reporte ce résultat dans l'équation (1.4.5) on obtient :



$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = (2\pi)^{-1} \rho \int_S [g(r) - 1] d\vec{r}_3 \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) 2\pi \Theta(l - s) dl. \quad (1.4.8)$$

L'élément de surface  $d\vec{r}_3$  de l'équation (1.4.5) peut aussi s'écrire en coordonnées polaires, (fig. 1.1) nous avons  $d\vec{r}_3 = r dr d\beta$  et par conséquent la relation (1.4.8) devient :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_0^\infty r [g(r) - 1] dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \Theta(l - s) d\beta. \quad (1.4.9)$$

Nous pouvons écrire  $s$  en termes de  $\cos \beta$ , (voir app. C, p. 68), et le remplacer dans la dernière intégrale, ce qui donne :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = \rho \int_0^\infty r [g(r) - 1] dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_0^{2\pi} \Theta[l - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}] d\beta. \quad (1.4.10)$$

La fonction échelon définie par (1.4.7) suggère que  $l > (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}$  pour que l'intégrale, évaluée de 0 à  $2\pi$  dans la relation (1.4.10), soit non-nulle. En isolant  $\beta$ , on satisfait la condition lorsque  $\beta < \sigma$  et  $\beta > 2\pi - \sigma$ , où :

$$\sigma = \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}. \quad (1.4.11)$$

L'évaluation de l'intégrale de 0 à  $2\pi$  dans l'équation (1.4.10) peut se faire facilement et donne comme résultat :

$$\begin{aligned}
\int_0^{2\pi} \Theta[l - (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2}] d\beta &= \int_0^\sigma d\beta + \int_{2\pi-\sigma}^{2\pi} d\beta \\
&= 2 \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR}. \quad (1.4.12)
\end{aligned}$$

Ce dernier résultat ramène l'équation (1.4.10) sous la forme :

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty r[g(r) - 1] dr \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dl. \quad (1.4.13)$$

On peut maintenant changer l'ordre d'intégration sur  $r$  et  $l$ . Ainsi lorsque  $l$  passe de 0 à l'infini, les limites d'intégration sur  $r$  sont comprises entre  $|R - l|$  et  $R + l$ . Donc,

$$\ln g(R) + \tilde{u}(R) = 2\rho \int_0^\infty g(l) \tilde{u}'(l) dl \int_{|R-l|}^{R+l} r[g(r) - 1] \cos^{-1} \frac{R^2 + r^2 - l^2}{2rR} dr. \quad (1.4.14)$$

Lorsque la particule 4, (fig. 1.1), se trouve très près de la particule 1, les distances  $l$  et  $s$  deviennent comparables et la relation (1.4.14) est alors l'équation de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions isotropes. Elle peut donc être évaluée suivant la méthode prescrite par Chan E.M (1977) qui est basée sur une méthode itérative. L'équation (1.4.14) se décompose comme suit :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (1.4.15)$$

où

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g(s) u'(s) K_{BGY}(R, s) ds, \quad (1.4.16)$$

et

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-l|}^{R+l} r[g(r) - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr, \quad (1.4.17)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (1.4.18)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (1.4.19)$$

On peut trouver la démonstration complète de l'équation (1.4.15) dans le mémoire de Guerchi (1994). L'avantage de l'approximation de BGY est la convergence rapide vers le potentiel intercrystallite de paire et ceci quelque soit le potentiel initial choisi pour commencer l'itération. Plus loin, nous reviendrons sur ce point.

## 1.5 Conclusion

Nous venons de montrer que l'approximation de BGY à deux dimensions pour le cas isotrope est un cas particulier de l'équation générale (1.3.10) introduite par Kappus. C'est l'exactitude avec laquelle la fonction de distribution radiale peut être mesurée qui rend la théorie attrayante, bien que celle-ci soit basée sur plusieurs approximations.

## CHAPITRE II

### FONCTION DE DISTRIBUTION

Pour traiter numériquement les équations de BGY, il faut bien comprendre le concept de fonction de distribution radiale. A savoir, comment  $g(r)$  est mesurée et quelle est sa représentation physique. Voilà des notions essentielles pour élaborer une méthode de mesure avec laquelle on pourra obtenir une fonction de distribution spéciale. C'est ce type de fonction qui sera utilisée dans la procédure numérique de BGY pour vérifier s'il y a anisotropie ou pas dans les interactions intercristallites de paire.

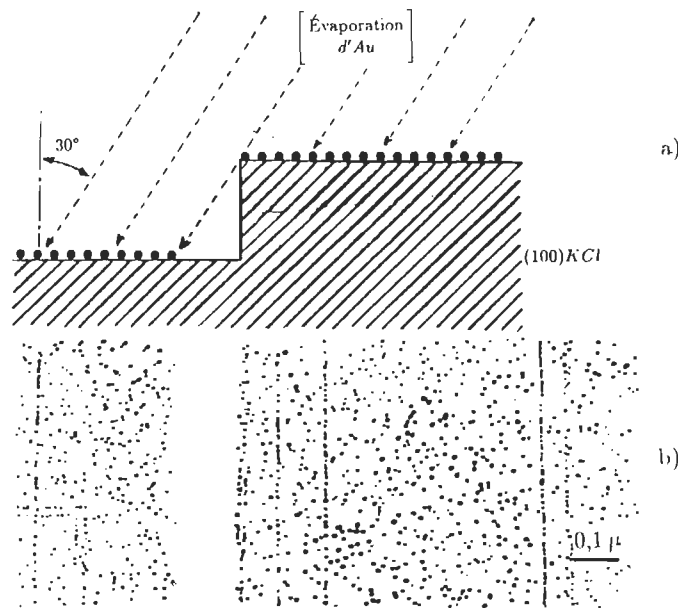
#### 2.1 Mesure de la fonction de distribution radiale

##### 2.1.1 *Micrographie*

Pour le cas isotrope, la fonction de distribution radiale,  $g(r)$ , est mesurée à partir d'une micrographie, (fig. 2.1). Cette micrographie, qui est une photo prise à l'aide d'un microscope électronique, résulte d'une procédure expérimentale très élaborée, (Zanghi J.C., 1975). Voici toutes les étapes permettant de réaliser une telle micrographie.

Étant donnée la taille des particules et des forces qui sont en jeu dans l'expérience que nous allons décrire, tout a été mis en place pour réduire au minimum les influences pouvant venir de l'extérieur. L'expérience se déroule donc dans une enceinte à ultra-vide sous une pression résiduelle de  $5 \times 10^{-10}$  à  $2 \times 10^{-12} \text{ torr}$  et dans l'obscurité totale. Un crystal de chlorure de potassium, ( $KCl$ ), est alors clivé. Ce clivage permet d'exposer, à la température ambiante, une surface (100) $KCl$  quasi-parfaite à un jet de vapeur d'or. Bien que cette surface soit très lisse et très petite (de l'ordre du  $mm^2$ ) elle se présente, après le

clivage, sous forme de paliers très étendus, (fig 2.1). Pour identifier ces barrières physiques, lors de l'observation en microscopie électronique, il a été convenu d'orienter le jet de vapeur d'or de  $30^\circ$  par rapport à la normale du plan de clivage.



**Figure 2.1** a) coupe schématique du substrat lors de la nucléation; b) micrographie électronique correspondant au changement de palier (fig. 2.1a) pour une population de cristallites d'Au déposée sur un plan de clivage (100)KCl\*.

Pour permettre de reproduire des dépôts sous les mêmes conditions expérimentales, tout un appareillage fut incorporé à l'intérieur de l'enceinte à ultra-vide. Ainsi, les étapes de clivage, de vaporisation et de recuit se déroulent à l'intérieur même de l'enceinte sans remontée de pression.

La durée de l'évaporation dépend des objectifs de l'expérience. Dans notre cas, pour obtenir une collection de cristallites dont le diamètre moyen  $\bar{d} =$

---

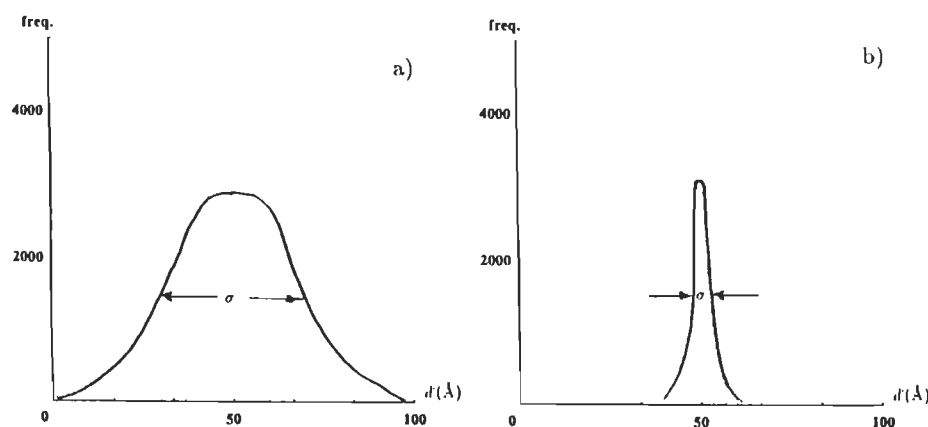
\* Source : KERN, R., LE LAY, G. et MÉTOIS, J. J. 1979. *Current Topics in Materials Science*, Vol. 3, North-Holland Publishing Company.

50Å, il a fallu fixer le temps d'évaporation entre 30 et 90 secondes. Lorsque le processus de déposition est arrêté, on élève la température du dépôt à 100°C<sup>†</sup>. Les cristallites s'activent d'un mouvement Brownien, et prennent des positions d'équilibre les uns par rapport aux autres. Après un certain temps, on fige le tout en déposant une couche de carbone de 200Å d'épaisseur. La couche de carbone emprisonne les cristallites et forme, une fois le *KCl* dissout dans l'eau distillée, ce que l'on appelle une réplique de transfert.

C'est donc, à partir de cette réplique de transfert que l'on peut cibler une région donnée au microscope électronique. L'étendue de la région est limitée par le champ du microscope et représente une surface de  $10^{-6} \text{ cm}^2$ .

### 2.1.2 Histogramme de taille

La prochaine étape dans le processus qui nous mène à la fonction de distribution radiale  $g(r)$  est de mesurer l'écart-type ( $\sigma$ ) de l'histogramme de taille de la collection de cristallites obtenue par évaporation (fig. 2.2).



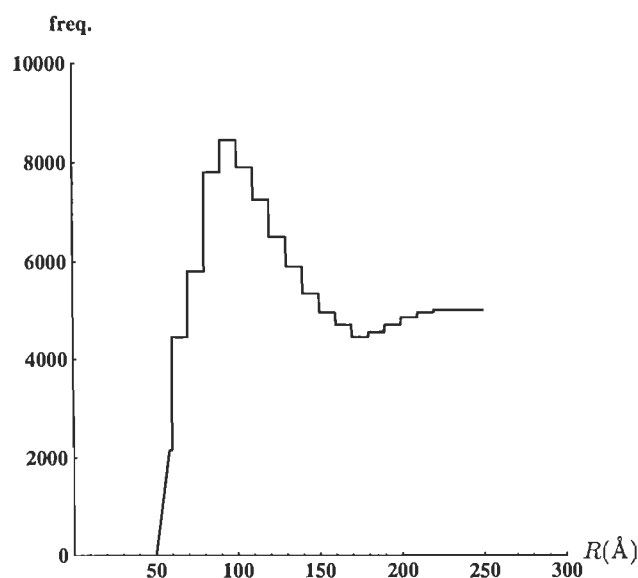
**Figure 2.2** Histogramme de taille d'une collection de cristallites d'*Au* sur un plan de clivage (100)*KCl* : a) écart-type très étendu, reflet d'une hétérogénéité de surface ou d'un début de coalescence dynamique. Une telle collection de cristallites n'est pas retenue pour mesurer une fonction de distribution radiale; b) histogramme de taille présentant un faible écart-type, représentatif d'une surface homogène et d'une absence de coalescence dynamique.

<sup>†</sup> Température à laquelle on fabrique les couches minces.

Un balayage électronique de la micrographie permet de déterminer la dimension, la forme ainsi que la position  $(x, y)$  du centre de masse de tous les cristallites présents sur le plan de clivage. Il est alors possible de sélectionner des collections de cristallites présentant des écart-types très petits (de l'ordre de l'Å), autour d'un diamètre moyen bien déterminé ( $\sim 50$  Å). L'histogramme de taille représente bien l'homogénéité de surface sur laquelle la collection de cristallites repose. Une région envahie par des impuretés ou des défauts de surface va influencer le processus de formation des cristallites et par conséquent ceux-ci présenteront des tailles très diversifiées. Un écart-type important aura une influence néfaste sur la pente initiale de notre FDR. Aussi, pour s'assurer que la fonction débute bien à 50 Å (diamètre moyen des cristallites), il est important que l'écart-type soit le plus petit possible.

### 2.1.3 Fréquence d'apparition des distances intercristallites

Une fois que l'histogramme de taille nous a permis de choisir une collection de cristallites présentant un faible écart-type, on fait un deuxième histogramme (fig. 2.3), qui représente une compilation des fréquences d'apparition des distances intercristallites.



**Figure 2.3** Fréquence d'apparition des distances intercristallites.

Les coordonnées  $(x, y)$  sont donc exploitées pour construire la fonction de distribution radiale . L'étape consiste à fixer une origine parmi les cristallites puis de mesurer les distances centre à centre de tous ses voisins environnants. Ces données révèlent le nombre de particules rencontrées à différentes distances radiales de la particule prise comme origine. Puisque le système est homogène, nous pouvons agrandir l'échantillonnage en prenant différentes origines au hasard. La fréquence d'apparition de chaque distance est alors mise dans un tableau dans le but de construire, une fois l'histogramme normalisé, la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . C'est l'interprétation physique de  $g(r)$  (voir par. 2.2) qui rend cette normalisation possible. On obtient une mesure expérimentale de  $g(r)$  d'une grande précision car les collections considérées peuvent comporter jusqu'à 500 000 cristallites <sup>†</sup>.

## 2.2 Représentation physique de $g(r)$

La mesure de la fonction  $g(r)$  découle de la représentation physique des équations du chapitre 1. C'est en reprenant l'équation (1.1.6) et en intégrant de chaque côté de l'égalité sur les coordonnées 1 à  $n$  que l'on peut réussir à donner un sens à la fonction  $g(r)$ . Alors :

$$\int \dots \int_S \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z} . \quad (2.2.1)$$

Mais comme  $Z$  a déjà été défini de la façon suivante (1.1.4) :

$$Z = \int \dots \int_S \exp[-U/kT] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N . \quad (2.2.2)$$

On peut simplifier le membre de droite de (2.2.1) puisque dans le numérateur on retrouve la même quantité  $Z$  qu'au dénominateur. Il va donc rester au membre

---

<sup>†</sup> Les étapes mentionnées, ci-haut, sont effectuées à l'aide d'un système informatisé, (Quantimet 720 Image Analysing Computers).



de droite un nombre qui sera déterminé par le choix du système, soit une, deux, trois particules, etc.:

$$\int_{\dots} \int_S \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} . \quad (2.2.3)$$

Par exemple, si notre choix s'arrête à  $n = 1$  on trouve que  $\rho^{(1)}$  représente le nombre de cristallites par unité de surface d'une collection de cristallites, ainsi :

$$\rho^{(1)} = N/S = \rho . \quad (2.2.4)$$

Pour  $n = 2$  :

$$\int_{\dots} \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) . \quad (2.2.5)$$

La propriété (1.2.6) permet de remplacer dans l'intégrant le terme en  $\rho^{(2)}$  avec une expression contenant  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ .

$$\rho^2 \int_{\dots} \int_S g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) . \quad (2.2.6)$$

L'utilisation de la relation (2.2.4) permet de simplifier l'équation (2.2.6). Lorsque  $n = 2$  on obtient la relation suivante:

$$\rho \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = N-1 . \quad (2.2.7)$$

D'autre part, prenons l'équation (1.1.6) et posons aussi  $n = 2$ , ceci donne :

$$\rho^{(2)} = N(N-1)P^{(2)} . \quad (2.2.8)$$

Et, si on utilise encore la propriété (1.2.6) avec l'équation précédente on obtient :

$$\rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1)P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) . \quad (2.2.9)$$

Cette dernière, nous permet d'écrire la probabilité de rencontrer un cristallite particulier dans l'élément de surface  $d\vec{r}_1$  au point  $\vec{r}_1$  quand un autre se trouve dans  $d\vec{r}_2$  au point  $\vec{r}_2$  :

$$\frac{\rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = (N-1)P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (2.2.10)$$

Il s'ensuit donc que si un cristallite donné est fixé au point  $\vec{r}_1$ , la probabilité d'observer un deuxième cristallite (non spécifié) dans  $d\vec{r}_2$  au point  $\vec{r}_2$  est :

$$const \times g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_2 . \quad (2.2.11)$$

Ici, la constante peut être facilement déterminée. Sachant que l'intégration, de l'expression (2.2.11) sur toute la surface, doit nous donner le nombre de cristallites restants sur le plan, soit  $N - 1$ . Alors :

$$const \times \int_S g^{(2)}(r_{12})d\vec{r}_{12} = N - 1 . \quad (2.2.12)$$

La comparaison de cette équation avec celle trouvée en (2.2.7) nous indique que la constante est égale à  $\rho$ , ( nombre de cristallites par unité de surface du système). Le nombre moyen de cristallites qui se trouvent à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$  d'un cristallite spécifié, est donc :

$$< N > = \rho g^{(2)}(r)2\pi r dr . \quad (2.2.13)$$

Cette relation caractérise la fonction de distribution radiale  $g(r)$  et peut aussi s'écrire :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} , \quad (2.2.14)$$

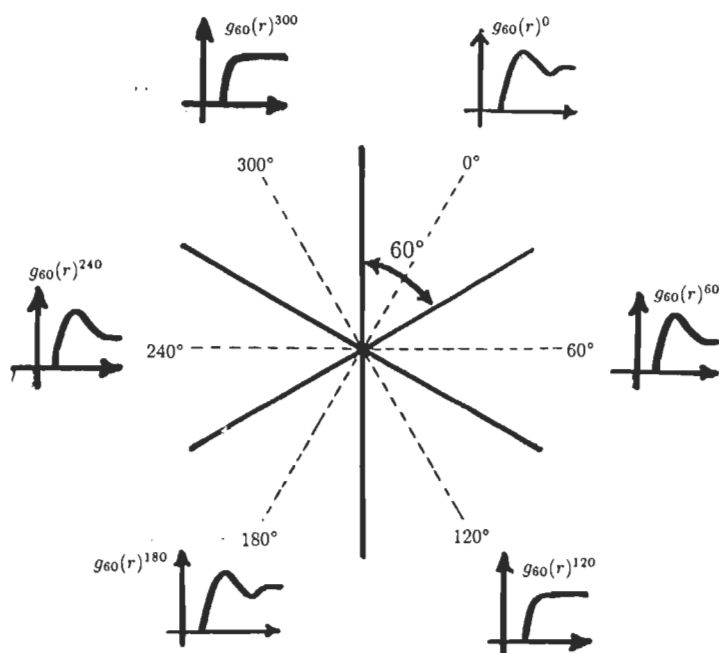
où  $\rho(r)$  représente la densité moyenne de cristallites dans un anneau d'épaisseur  $dr$  et de rayon  $r$  autour de la particule prise comme origine.

Donc la fonction  $g^{(2)}(r_{12})$  possède les mêmes propriétés que la fonction de distribution radiale  $g(r)$  qui peut être mesurée de façon expérimentale.

### 2.3 Notion de quadrants

Nous venons de montrer comment on peut déterminer de façon expérimentale la fonction de distribution radiale  $g(r)$  et qu'elle est sa représentation physique pour le cas isotrope. C'est avec cette perspective que nous allons définir notre propre fonction de distribution "radiale" pour mettre en évidence la nature des interactions (isotrope ou anisotrope).

Nous savons que la fonction de corrélation,  $C^{(2)}$  (voir par. 1.2), joue le même rôle que  $g(r)$  mais dans une direction donnée. Si cette fonction de corrélation peut être mesurée, nous pouvons obtenir une information sur la nature des interactions intercrystallites de paire suivant certaines directions. Mais, comme à ce jour nous ne disposons pas de mesures précises concernant ces fonctions de corrélation, nous devons opter pour un compromis entre la fonction de distribution radiale  $g(r)$  et la fonction de corrélation  $C^{(2)}$  (fig. 2.4).



**Figure 2.4** Chaque quadrant fournit sa propre fonction de distribution “radiale” ou fonction de corrélation.

Nous allons utiliser la même procédure qui nous a permis de mesurer  $g(r)$ . L’unique différence dans la procédure actuelle va se situer au niveau de la compilation des distances intercrystallites. Tout en prenant une origine quelconque, nous allons compiler dans un histogramme toutes les distances intercrystallites des premiers voisins qui sont dans un quadrant de  $60^\circ$  et suivant une direction donnée <sup>†</sup>.

Une fois l’histogramme des distances intercrystallites normalisé nous obtenons la fonction de distribution d’un quadrant ouvert de  $60^\circ$  orienté de façon

<sup>†</sup> Mentionnons ici que l’ouverture du quadrant est purement arbitraire et que ce choix est indépendant de la symétrie du substrat.

arbitraire par rapport au substrat. Si l'on conserve cette même ouverture et que l'on déplace ce quadrant par sauts de  $60^\circ$ , on obtient ainsi six fonctions de distribution "radiales" avec une même micrographie.

Il est donc possible à l'aide de ces différentes fonctions de distribution et de l'équation de BGY (1.4.15), cas isotrope, d'obtenir les potentiels d'interaction respectifs entre cristallites. Car dans ce cas nous supposons que les interactions intercristallites de paire sont isotropes dans chaque quadrant. Cette nouvelle fonction de distribution sera notée de la façon suivante,  $g_\mu(r)^\nu$ ; où l'indice  $\mu$  représente l'ouverture du quadrant et  $\nu$  son orientation par rapport à une origine arbitraire.

## CHAPITRE III

### ANALYSE NUMÉRIQUE

Le but de ce chapitre est de montrer toutes les précautions qui ont été prises lors de l'élaboration des procédures numériques pour résoudre l'équation intégral-différentielle de BGY.

#### 3.1 Équations de BGY

Les équations de BGY nous permettent de trouver un potentiel intercrystallite de paire pour chaque fonction de distribution. Puisque  $g_\mu(r)^\nu$  est sous la forme de données numériques (voir app. D, p.69), on doit faire appel à l'analyse numérique pour résoudre l'équation (1.4.15, p.21) qui peut s'écrire avec notre nouvelle convention quant à  $g(r)$  :

$$u(R) = -kT \ln g_\mu(R)^\nu + \rho I_{BGY}(R) , \quad (3.1.1)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty g_\mu(s)^\nu u'(s) K_{BGY}(R, s) ds , \quad (3.1.2)$$

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r [g_\mu(r)^\nu - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr ; \quad (3.1.3)$$

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} , \quad (3.1.4)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2} . \quad (3.1.5)$$

Nous allons aborder le problème en deux blocs. Le premier bloc, dans lequel le potentiel d'interaction entre cristallites n'intervient pas, consiste à évaluer l'équation (3.1.3) une seule fois et avec un maximum de précision. Ce bloc fait partie du noyau de l'intégrale (3.1.2) qui forme, avec la relation (3.1.1), le deuxième bloc. Ce dernier est une boucle itérative qui s'arrête lorsque  $u(R)$  est stationnaire.

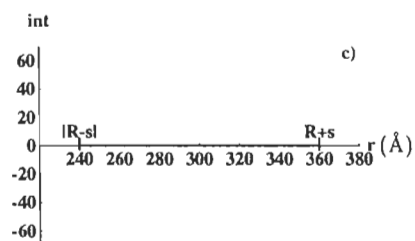
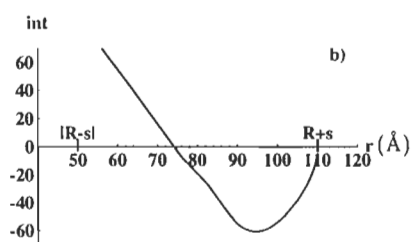
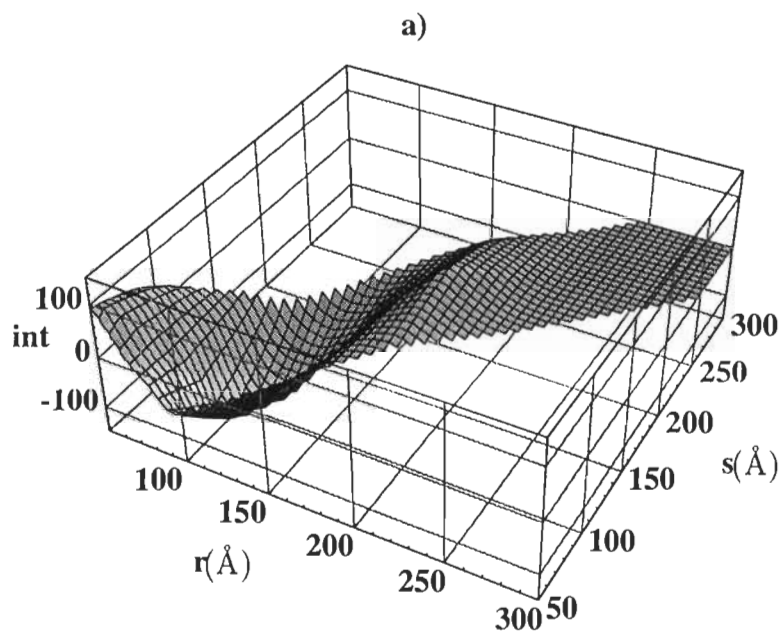
## 3.2 Évaluation de $K_{BGY}$

### 3.2.1 Limites d'intégration

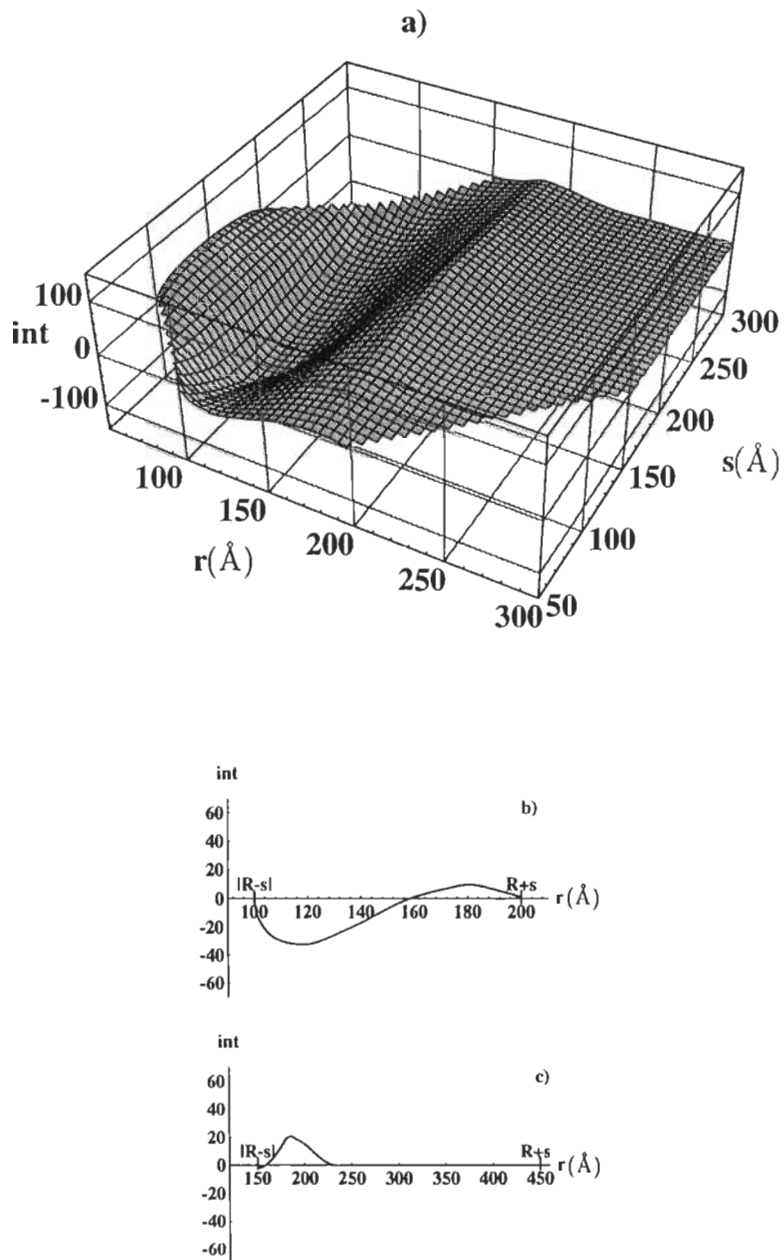
Avant de résoudre l'équation (3.1.3), il faut étudier ses bornes d'intégration. Le but est de réduire le temps de calcul et aussi d'adapter cette équation aux limites physiques imposées par les dimensions réelles des cristallites.

L'équation (3.1.3), qui provient d'un modèle à trois particules ponctuelles, est une intégrale évaluée sur  $r$ . Une barrière physique s'impose lorsque les trois particules sont au contact, car nous avons sélectionné une collection de cristallites avec un faible écart-type et un diamètre moyen de  $50\text{\AA}$ . La borne inférieure de cette intégrale (i.e.  $|R - s|$ ), ne peut en aucun cas être inférieure à  $50\text{\AA}$  pour des problèmes d'encombrement stérique. Ce qui se traduit par la condition  $|R - s| \geq 50\text{\AA}$ . Quant à la borne supérieure, elle ne cause aucun problème puisqu'elle est toujours égale à  $(R + s)$ .

Pour  $R = 60\text{\AA}$  (distance entre la paire 1 et 2), les figure (3.1b et 3.1c) montrent les bornes d'intégration pour deux valeurs de  $s$  espacées de  $250\text{\AA}$ . Lorsque  $s = 50\text{\AA}$  (fig. 3.1b), les bornes délimitent une plage comprise entre  $50\text{\AA}$  et  $110\text{\AA}$  dans laquelle la contribution de  $K_{BGY}$  à l'intégrale  $I_{BGY}(R)$  (eq. 3.1.2) est importante. Par contre pour une valeur de  $s = 300\text{\AA}$ , l'intégrant est déjà nul entre les bornes  $|R - s|$  et  $R + s$  qui sont respectivement de  $240\text{\AA}$  et  $360\text{\AA}$ .



**Figure 3.1** Représentation graphique de : a) surface générée par l'intégrand de  $K_{BGY}$  pour une valeur de  $R = 60\text{\AA}$ ; b) intégrand pour  $R = 60\text{\AA}$  et  $s = 50\text{\AA}$  en fonction de  $r$ ; c) intégrand pour  $R = 60\text{\AA}$  et  $s = 300\text{\AA}$  en fonction de  $r$ .



**Figure 3.2** Représentation graphique de : a) surface générée par l'intégrant de  $K_{BGY}$  pour une valeur de  $R = 150\text{\AA}$ ; b) intégrant pour  $R = 150\text{\AA}$  et  $s = 50\text{\AA}$  en fonction de  $r$ ; c) intégrant pour  $R = 150\text{\AA}$  et  $s = 300\text{\AA}$  en fonction de  $r$ .



Si nous reprenons le même test pour une valeur de  $R = 150\text{\AA}$ , on s'aperçoit que l'intégrant n'est pas nul entre les bornes d'intégration correspondant à  $s = 300\text{\AA}$  (fig. 3.2c). Donc pour des valeurs croissantes de  $R$ , l'intégrant présente une évolution entre les bornes d'intégration.

Si on compare la figure (3.1a) avec (3.2a) on voit clairement que l'étendue des surfaces n'est pas la même. Il est alors important que la borne supérieure soit fixée de sorte que  $(R + s)$  puisse encadrer les effets non-nuls provenant de l'intégrant. Ceci correspond bien avec la physique du problème; quand les particules 1 et 2, qui constituent la paire dans ce problème, sont proches l'une de l'autre, l'influence de la troisième particule sur cette paire devient très vite négligeable lorsque celle-ci s'éloigne. Par contre lorsque  $R$  est grand, l'interaction entre les particules 1 et 2 étant faible l'effet de la troisième particule va perturber grandement l'interaction entre ladite paire et ce pour des valeurs de  $s$  importantes.

### 3.2.2 Interpolation de $g_\mu(r)^\nu$

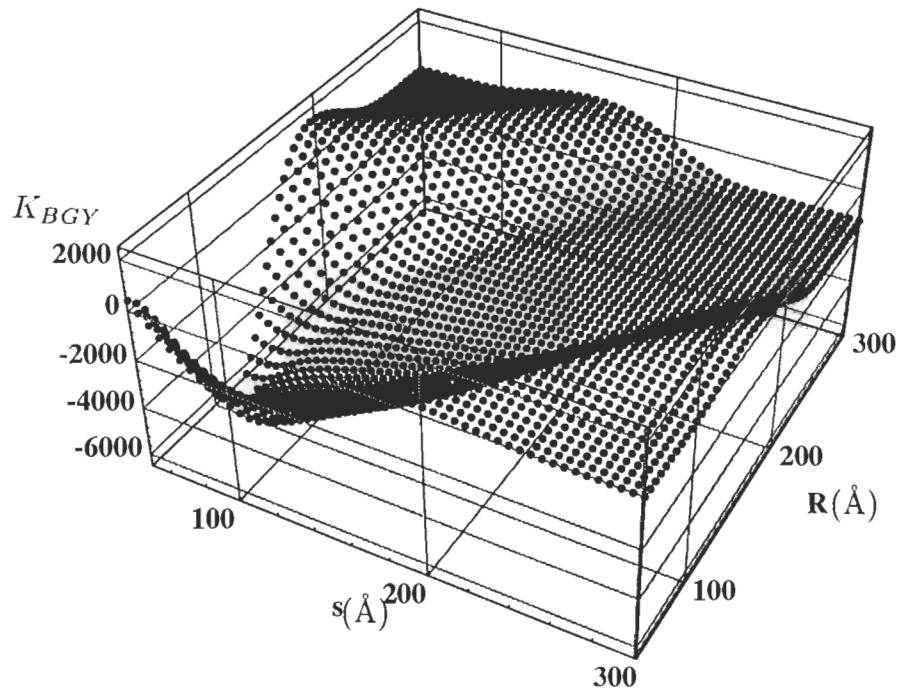
La fonction de distribution  $g_\mu(r)^\nu$  qui intervient dans le calcul de  $K_{BGY}$  est connue sous forme de données expérimentales. De ce fait, nous avons utilisé l'interpolation polynomiale de Newton pour créer une fonction ou polynôme qui va respecter le mieux ces données. Mais, il arrive parfois que ce polynôme, d'ordre au plus égal à  $(m - 1)$  avec  $m$  le nombre de points dans la table de données, ne suive pas l'allure de ladite fonction. Ainsi une fois l'interpolation effectuée, nous pouvons choisir l'ordre d'interpolation qui respecte le mieux les caractéristiques de la distribution.

Ces caractéristiques sont: a) la pente initiale de la fonction de distribution qui reflète le caractère principal du type d'interaction; b) le premier maximum, qui est la position la plus probable du premier voisin; c) la queue de la courbe et d) le zéro de la fonction pour  $R = 50\text{\AA}$ .

Les bornes d'intégration imposent une condition d'existence à l'étendue de l'interpolation. Celle-ci doit exister pour des valeurs allant jusqu'à  $R + s$ , ce qui ne pose aucun problème puisque la fonction de distribution est égale à 1 pour

de grandes valeurs de  $R$ . Nous avons donc prolongé la fonction de distribution jusqu'à  $R + s$ , et ce sans changer l'information contenue dans la première partie de la courbe.

### 3.2.3 $K_{BGY}$



**Figure 3.3** Représentation graphique de la surface générée par les valeurs de  $K_{BGY}$  en fonction de  $R$  et  $s$ .

Lorsque toutes les précautions sur les bornes d'intégration et sur l'ordre d'interpolation ont été prises l'intégrale (3.1.3) est évaluée numériquement pour chaque couple  $(R, s)$ . La méthode d'intégration utilisée est basée sur celle de Gauss-Kronrod\*. On a fait varier  $R$  de 51 à 301Å par pas de 1Å et  $s$  de 50 à

---

\* Source : ADAMCHIK, V. *et al.* 1993. *Standard Mathematica Packages*, Wolfram Research, Inc.

300Å par pas de 5Å. La solution de l'équation génère beaucoup de données, il est donc préférable de présenter ces données sous forme de graphique  $K_{BGY} = f(R, s)$  (fig. 3.3).

Ces résultats interviennent dans l'intégrant de  $I_{BGY}$ , par conséquent ils ont une influence sur le terme correctif du potentiel,  $(\rho I_{BGY})$  de l'équation (3.1.1). La surface désignée par la figure 3.3 est représentative de l'effet de la troisième particule sur la paire pour une fonction  $g_\mu(r)^\nu$  donnée.

On peut voir, dans ce graphique, que la contribution de la surface n'est pas nulle pour des valeurs de  $R$  autour de 300Å. Il est probable que l'on ait introduit une erreur dans la queue du potentiel final, mais comme  $u(R)$  est faible à cet endroit les conséquences sur le reste de la courbe de potentiel sont négligeables. En réalité, on aurait dû repousser la borne supérieure  $(R + s)$  jusqu'à ce que la surface soit confondue avec le plan  $K_{BGY}(R, s) = 0$ .

### 3.3 Boucle itérative $I_{BGY} \Leftrightarrow u(R)$ et Potentiel initial

Pour évaluer l'intégrale (3.1.2), nous avons besoin de la dérivée du potentiel  $u(s)$ . L'hypothèse des quadrants isotropes, posée au début (par. 2.3, p.29), nous permet de confondre  $u$  avec un potentiel intertistallite moyen dans chaque quadrant. Ce potentiel  $u$  est entièrement déterminé par la relation (3.1.1), il faut donc résoudre les deux équations via un processus itératif.

Il est nécessaire, pour commencer l'itération, de faire le choix d'un potentiel initial. Lorsque l'influence de la troisième particule sur la paire est négligeable le terme correctif  $\rho I_{BGY}$  de l'équation (3.1.1) peut être négligé. La relation entre  $g_\mu(r)^\nu$  et  $u(R)$  peut donc s'écrire (en première approximation) :

$$u_0(R) = -kT \ln g_\mu(r)^\nu , \quad (3.3.1)$$

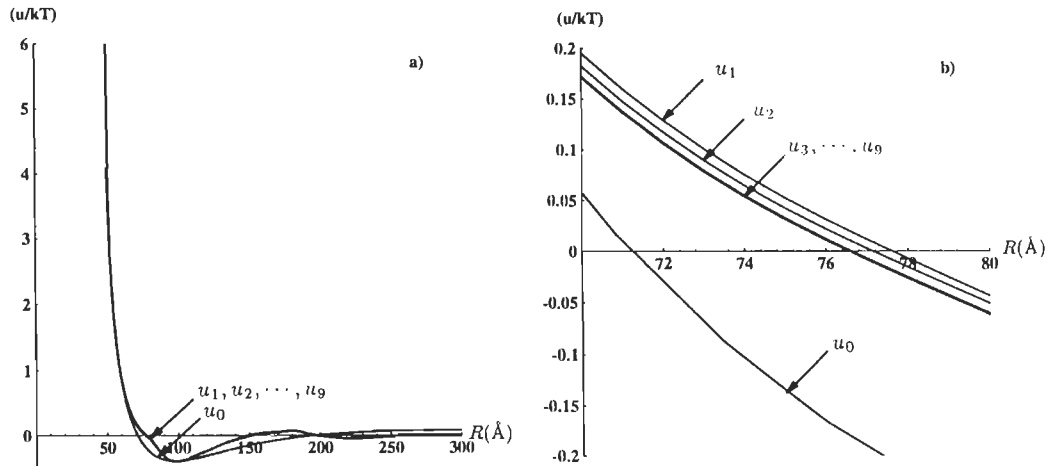
ce qui constitue un choix convenable pour un potentiel initial.

Comme pour le noyau, la borne inférieure a été fixée de façon à respecter les mêmes critères que la section précédente, c'est-à-dire, que pour des problèmes d'encombrement stérique elle est fixée à 50Å (diamètre moyen de la collection de cristallites). La borne supérieure est, quant à elle, déterminée par la distance pour laquelle l'interaction entre cristallites devient négligeable. L'intégrale,  $I_{BGY}$  est donc évaluée entre les bornes 50Å et 300Å (interactions négligeables).

Le potentiel initial  $u_0$ , bien que grossier, permet d'évaluer un premier potentiel intercristallite de paire qui est réintroduit dans l'équation (3.1.2) pour évaluer à nouveau  $I_{BGY}$  et ainsi de suite jusqu'à ce que la somme en valeur absolue des écarts entre  $u_k(R_j)$  et  $u_{k-1}(R_j)$  soit  $< 10^{-4}$ , ce qui en d'autres termes s'écrit :

$$\epsilon \equiv \sum_{j=1}^N |u_k(R_j) - u_{k-1}(R_j)| < 10^{-4} . \quad (3.3.2)$$

Cette condition est, par convention, la mesure de satisfaction du potentiel final obtenu pour une fonction de distribution donnée. Pour montrer à quel point la méthode converge très vite vers la solution, nous avons tracé sur le même graphique les dix potentiels successifs,  $u_0, u_1, u_2, \dots, u_9$ , obtenus par itération (fig. 3.4).



**Figure 3.4** Évolution des potentiels d'interaction entre cristallites pour une même fonction de distribution en fonction de  $R$  lors d'une itération : a) entre 50 et 300Å; b) entre 70 et 80Å.  $u_0$  est le potentiel initial, pour  $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ;  $T = 373 \text{ K}$  ;  $\text{Au}/(100)\text{KCl}$  .

Déjà, dans la figure 3.4a on ne distingue que deux courbes; le potentiel initial  $u_0(R)$  et la superposition des neuf autres potentiels obtenus par itération. Dans 3.4b, on présente les mêmes courbes mais dans un intervalle de 70Å à 80Å. Ce changement d'échelle permet de distinguer, outre le potentiel initial, les potentiels  $u_1$  et  $u_2$ , les sept autres  $u_3, u_4, \dots, u_9$  étant superposés. Le potentiel final,  $u_9$  répond à la condition (3.3.2). La procédure utilisée et quelques résultats numériques sont renvoyés dans l'appendice E, p.71.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS

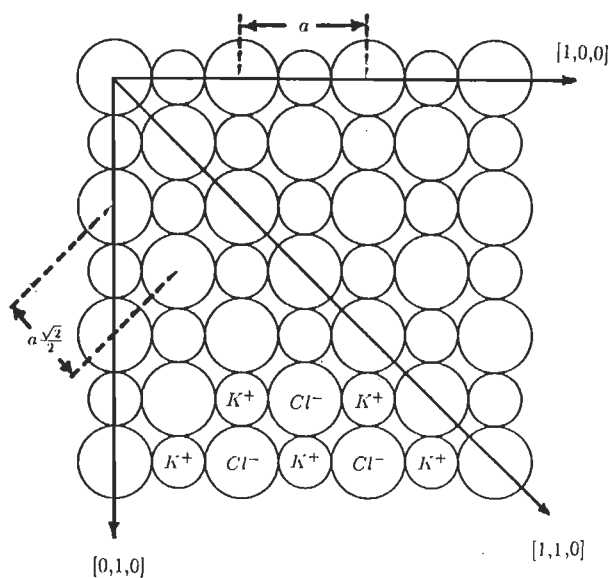
#### 4.1 Potentiels obtenus pour les fonctions $g_{60}(r)^\nu$

##### 4.1.1 Symétrie

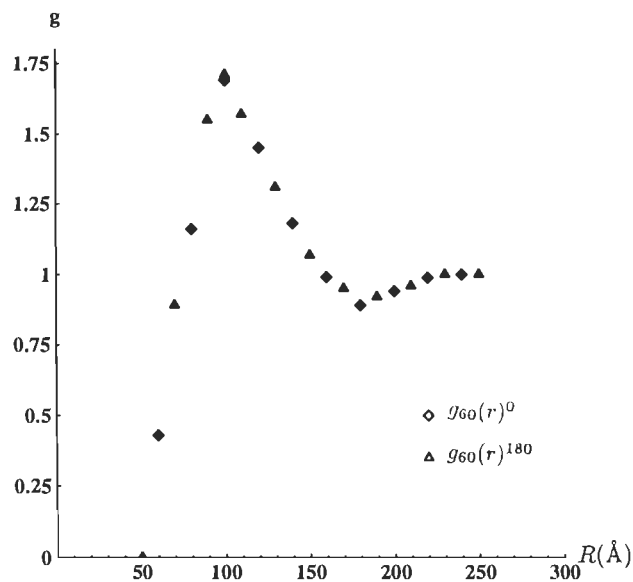
Les fonctions de distribution ont été mesurées dans six quadrants différents, ouverts de 60 degrés, de façon à couvrir tout le plan cartésien (voir chap.2). La méthode utilisée pour mesurer les fonctions de distribution, expliquée au chapitre 2, va permettre de vérifier si les interactions entre paire de cristallites sont anisotropes et si cette anisotropie est due aux déformations mécaniques induites par les cristallites dans le substrat.

Le plan de clivage (100) $KCl$  sur lequel ont été formés les cristallites d'or est un réseau cristallin composé d'ions de chlore ( $Cl^-$ ) et d'ions de potassium ( $K^+$ ). Les rayons ioniques de ces deux éléments sont respectivement de 0,181 nm et 0,133 nm. Lors d'une perturbation mécanique en surface, les déformations résultantes dans le substrat sont différentes selon la direction cristallographique considérée. Comme on peut le voir dans la figure 4.1, les déformations engendrées par le cristallite suivant la direction [100] seront différentes des déformations engendrées par le même cristallite le long d'une direction [110] .

Le plan d'accolement (plan de base) du cristallite d' $Au$  présente un arrangement (111) (Métois *et al.*,1972) et la distance interatomique est de 0,288 nm comparativement à 0,628 nm pour le paramètre de maille  $a$  du substrat. Ce cristallite d'or va donc perturber le réseau cristallin du plan (100) $KCl$  en créant un champ de déformation qui va s'étendre bien au-delà du diamètre moyen  $\bar{d}$  du cristallite. On peut donc envisager, compte tenu de l'anisotropie du plan (100) $KCl$ , être en présence d'un champ de déformation (ou champ de contrainte) anisotrope mettant en évidence l'anisotropie du plan (100) du substrat.



**Figure 4.1** Plan de clivage (100) $KCl$  du substrat.



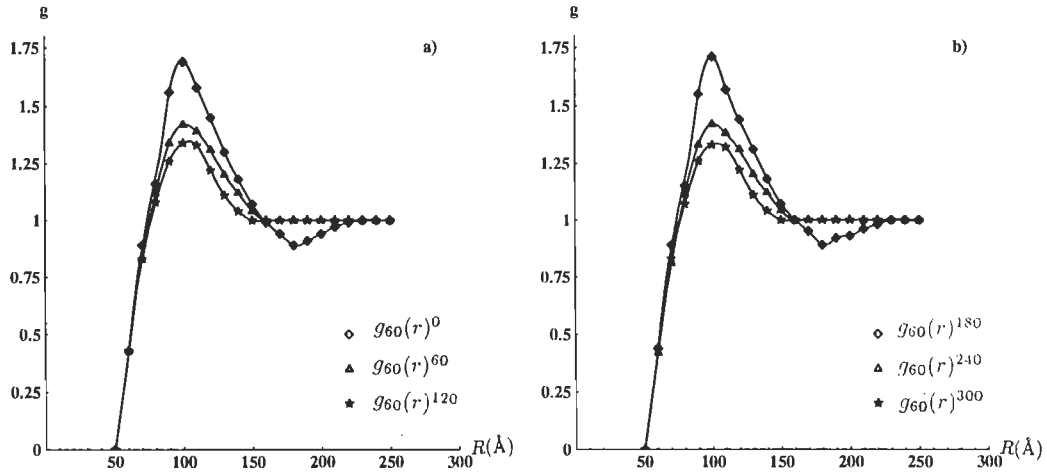
**Figure 4.2** Fonctions de distribution d'une collection de cristallites sur un plan (100) $KCl$ .  $g_{60}(r)^0$  et  $g_{60}(r)^{180}$  pour  $\rho = 4,7 \times 10^{11} cm^{-2}$  et  $T = 373 K$ .

Le seul problème dans notre démarche pour mesurer la fonction de distribution, c'est que l'on ignore l'orientation du substrat par rapport aux quadrants étudiés

lorsque les mesures expérimentales sont effectuées. Par contre on peut prévoir une symétrie pour deux fonctions de distribution mesurées dans deux quadrants opposés, (ex.:  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ). Il faut rappeler que l'orientation des quadrants est utilisée comme référence et ne reflète aucunement l'orientation du substrat. Les fonctions de distributions, une fois tracées, révèlent effectivement une symétrie. Ainsi la fonction  $g_{60}(r)^0$  est identique aux erreurs près à la fonction  $g_{60}(r)^{180}$ ; la figure 4.2 montre combien il est difficile de les distinguer.

#### 4.1.2 Fonctions de distribution

Sur la figure 4.3 sont représentées les six fonctions de distribution qui proviennent du tableau D1, (voir app.D, p. 69). Dans la figure 4.3a sont tracées les fonctions  $g_{60}(r)^0$ ,  $g_{60}(r)^{60}$  et  $g_{60}(r)^{120}$  avec leur interpolation respective. Sur la partie b), de la même figure, sont tracées les fonctions de distribution dans les quadrants symétriques, i.e. les fonctions  $g_{60}(r)^{180}$ ,  $g_{60}(r)^{240}$  et  $g_{60}(r)^{300}$ .



**Figure 4.3** Fonctions de distribution d'une collection de cristallites d'*Au* sur un plan (100)*KCl* pour différents quadrants : a)  $g_{60}(r)^0$ ,  $g_{60}(r)^{60}$  et  $g_{60}(r)^{120}$ ; b)  $g_{60}(r)^{180}$ ,  $g_{60}(r)^{240}$  et  $g_{60}(r)^{300}$ . ( $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ;  $T = 373 \text{ K}$ )

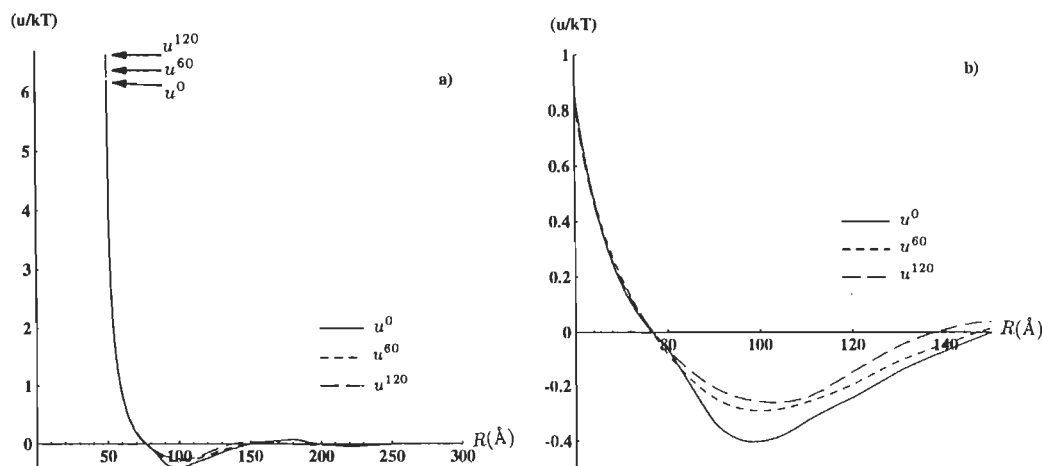
Pour éviter de répéter les résultats lors de leur présentation nous allons nous concentrer sur les trois premières fonctions de distribution (fig. 4.3a). Il faut



noter que si ces trois fonctions de distribution étaient identiques, on aurait conclu, que les interactions entre cristallites sur un tel substrat sont isotropes. Mais comme on peut le voir dans la figure 4.3a, les fonctions se distinguent clairement les unes des autres. En effet les maximums n'ont pas la même amplitude pour  $R = 100\text{\AA}$ . Les tests effectués lors de précédents travaux (Essid M., 1994) ont démontré que l'amplitude du premier maximum est directement reliée à la densité  $\rho$  (nombre de cristallites par unité de surface) de l'échantillon étudié ou au potentiel d'interaction entre cristallites. Ainsi, pour une même densité, nous sommes en présence de potentiels d'interaction différents capables d'influencer l'amplitude du premier maximum. Pour vérifier l'anisotropie du système nous allons calculer, à l'aide des procédures élaborées au chapitre 3 les potentiels correspondant aux fonctions de distribution,  $g_{60}(r)^0$ ,  $g_{60}(r)^{60}$  et  $g_{60}(r)^{120}$ .

#### 4.1.3 Potentiels respectifs

Les potentiels finaux obtenus par l'analyse numérique à partir des trois fonctions de distribution,  $g_{60}(r)^0$ ,  $g_{60}(r)^{60}$  et  $g_{60}(r)^{120}$  sont représentés sur la figure 4.4. Suite à la symétrie des quadrants, il est possible d'établir une correspondance entre les potentiels de  $g_{60}(r)^{180}$  et celui de  $g_{60}(r)^0$ ;  $g_{60}(r)^{240}$  et celui de  $g_{60}(r)^{60}$  et  $g_{60}(r)^{300}$  et celui de  $g_{60}(r)^{120}$ .



**Figure 4.4** Potentiels finaux obtenus à partir des trois fonctions de distribution de la figure 4.3a. ( $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ;  $T = 373 \text{ K}$ ) : a) entre 0 et 300Å; b) entre 60 et 150Å.

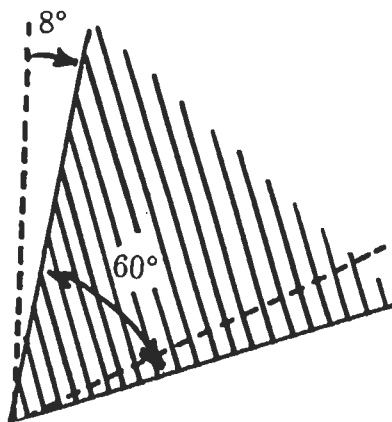
Sur la figure 4.4a on peut remarquer que le potentiel tend vers la valeur zéro quand  $R \rightarrow 150\text{\AA}$  et possède une valeur différente de l'infini lorsqu'on s'approche de  $R = 50\text{\AA}$ . Le puit de potentiel centré autour de  $R = 100\text{\AA}$  n'est pas très prononcé et dans les trois cas la deuxième particule peut se libérer facilement dudit puit. Par contre, il sera, compte tenu de l'agitation thermique, beaucoup plus difficile d'amener les deux cristallites au contact et de provoquer un acte de coalescence, à moins d'avoir l'énergie suffisante pour passer cette barrière de potentiel lorsqu'on s'approche de  $R = 50\text{\AA}$ . La figure 4.4b (potentiel entre 60 et 150\AA) met en évidence le peu de différence quant à la profondeur du puit de potentiel. Avec un certain recul on peut constater que les potentiels intercristallites de paire mettent en relief une anisotropie dans le substrat.

Comme l'ouverture des quadrants est de 60 degrés par rapport à un axe quelconque du substrat, le potentiel obtenu est un potentiel d'interaction moyen dans chacun des quadrants. L'idéal, pour bien mettre en évidence l'anisotropie, serait de réduire l'ouverture des quadrants en deçà de 10 degrés pour ainsi découpler le plus possible les interactions. De telles données ne sont pas disponibles pour le moment, nous devons donc poursuivre notre étude avec des quadrants de 60 degrés d'ouverture.

## 4.2 Potentiels correspondant à la série $g_{60}(r)''$ par pas de $8^\circ$

De nouvelles fonctions de distribution ont été mesurées à partir d'une collection de cristallites semblable à celle de la section précédente. La densité de l'échantillon est légèrement différente ( $\rho = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), par contre toutes les autres caractéristiques comme le diamètre moyen des cristallites, l'écart-type de la distribution de taille et la température de formation de la collection de cristallites ont été respectés. Ces nouvelles fonctions sont mesurées à partir de sept quadrants distincts orientés par pas de 8 degrés avec une ouverture de 60 degrés. Si on schématise les quadrants sur un même graphique (figure 4.5), on peut voir que les mesures se recouvrent les unes sur les autres. Le but de ce recouvrement est de départager les interactions confondues dans un même quadrant. En effet, si le substrat subit des déformations azimutales irrégulières causées par le cristallite, il est possible que l'information contenue dans une

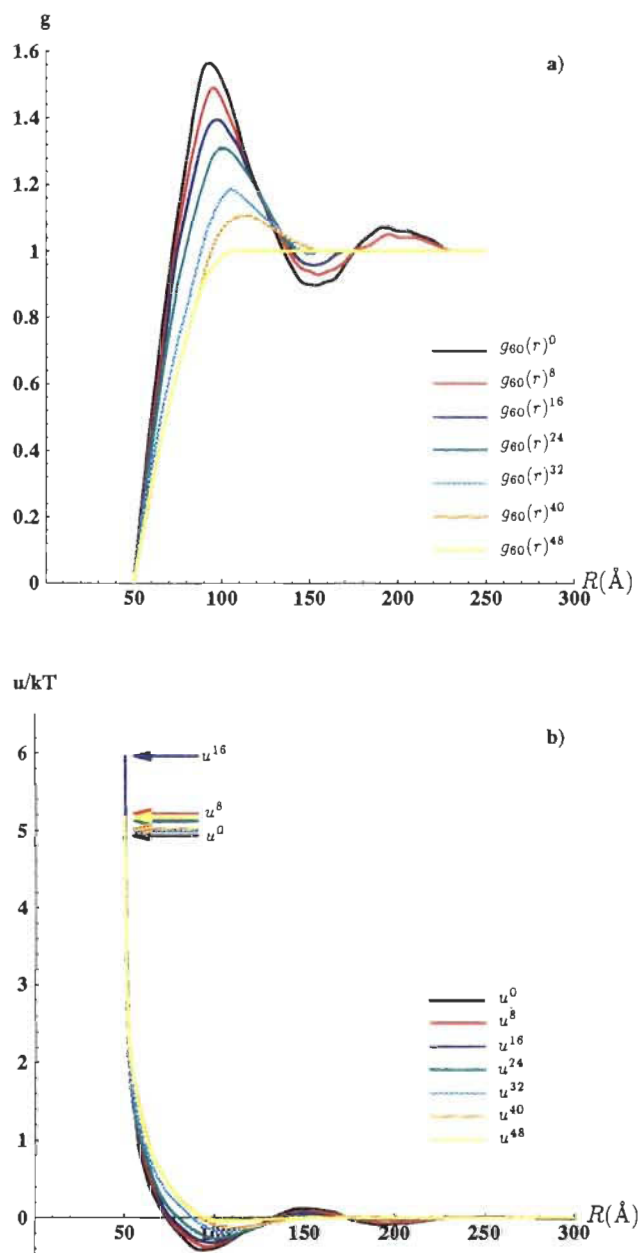
fonction de distribution soit la moyenne sur plusieurs interactions de grandeurs différentes.



**Figure 4.5** Schématisation des quadrants de la série  $g_{60}(R)^\nu$  par pas de  $8^\circ$ .

En déplaçant arbitrairement les quadrants de 8 degrés, on peut déceler les variations quant aux interactions pour avoir une idée du champ de déformation induit par le cristallite dans le substrat. Comme on va le montrer plus loin, ce champ de déformation a une incidence directe sur le potentiel d'interaction. La facilité d'approche de deux cristallites est donc déterminée par l'évolution de la surface de recouvrement des champs de contraintes et par la direction relative d'approche.

La figure 4.6 montre à la fois : a) les fonctions de distribution et b) les potentiels obtenus dans les sept quadrants identifiés 0, 8, 16, 24, 32, 40 et 48 desorientés respectivement de 0, 8, 16, 24, 32, 40 et 48 degrés. En ce qui concerne les fonctions de distribution, les courbes se distinguent par l'amplitude de leur premier maximum et par leur pente initiale. Le passage graduel  $g_{60}(r)^0$  à  $g_{60}(r)^{48}$  se reflète directement sur les courbes de potentiel obtenues à partir de ces fonctions de distribution. On remarque dans la figure 4.6b, pour les potentiels d'interaction ( $u^0, \dots, u^{48}$ ), l'évolution du trou de potentiel et sa position. Celui-ci, assez prononcé pour  $u^0$  et presque nul pour  $u^{48}$ . Cette dernière remarque confirme le besoin de réduire davantage l'ouverture des quadrants.



**Figure 4.6** a) fonctions de distributions d'une collection de cristallites d'*Au* sur (100)*KCl* provenant de quadrants de  $60^\circ$  décalés respectivement de 8, 16, 24, 32, 40 et  $48^\circ$  par rapport au quadrant  $0^\circ$  pris comme origine; b) les potentiels correspondant pour  $\rho = 3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et  $T = 373 \text{ K}$  en fonction de  $R$ .

Néanmoins, toute notre attention s'est portée sur le déplacement du minimum vers les grandes valeurs de  $R$ . On a reporté dans le tableau 4.1 l'abscisse de tous les minimums correspondant aux courbes de potentiel  $(u^0, \dots, u^{48})$ , ainsi que la hauteur de la barrière de potentiel.

Le minimum représente, pour une direction donnée, la position la plus probable du premier voisin (cristallite). Si ce dernier n'a pas l'énergie nécessaire pour sortir de ce puit de potentiel, il restera à cette position d'équilibre. Pour la courbe de potentiel  $u^0$ , le minimum se situe à environ  $93\text{\AA}$  ; il évolue graduellement pour atteindre la valeur la plus éloignée, soit  $R = 111\text{\AA}$  pour la courbe  $u^{40}$ , et se rapproche à nouveau pour la courbe  $u^{48}$ . Par ailleurs, même si les courbes de potentiel sont indiscernables quant à leur pente près de  $R = 50,1\text{\AA}$ , les barrières respectives de potentiel n'ont pas la même valeur, (voir tabl. 4.1). Ces différentes hauteurs de barrière de potentiel pour  $R = 50,1\text{\AA}$  mettent en évidence l'anisotropie des déformations induites par les cristallites dans le substrat.

**Tableau 4.1**

Position du potentiel  $Ru_{min}(\text{\AA})$  et hauteur de la barrière de potentiel pour  $R = 50,1\text{\AA}$ .

$\mu(^{\circ})$	$Ru_{min}(\text{\AA})$	$u_{max}(\frac{u}{kT})$
0	93	4,93
8	96	5,22
16	97	5,96
24	100	4,63
32	105	4,99
40	111	5,02
48	106	5,17

Il est donc évident que la direction d'approche des cristallites est un facteur important dans le processus de la coalescence dynamique. On est donc convaincu que le champ de contrainte, qui s'étend bien au-delà des frontières du

cristallite (Geguzin *et al.*, 1974), n'est pas uniforme et que la différence entre les courbes de potentiel  $u^0$  et  $u^{40}$  est une conséquence de l'anisotropie du substrat. L'interprétation de ces résultats est reportée à la Conclusion Générale, car avant de conclure il serait intéressant de calculer le facteur d'efficacité de choc  $\delta$  (Métois *et al.*, 1974; Essid, 1994), correspondant aux potentiels de la figure 4.6b.

### 4.3 Force d'interaction et facteur de réussite à l'acte de coalescence

Le facteur d'efficacité de choc (ou facteur de réussite à l'acte de coalescence)  $\delta$ , est un indice qui met en évidence le nombre de chocs nécessaires entre deux cristallites pour obtenir un acte de coalescence. Ce facteur fut mesuré expérimentalement par Métois *et al.* (1974) lors d'expériences faites sur des collections de cristallites semblables aux nôtres. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, leurs résultats ont permis de trouver un facteur  $\delta$  de l'ordre de  $10^{-6}$  pour une température de substrat de 373 K. Ce qui représente une réussite à l'acte de coalescence pour un million de chocs.

A partir des courbes de potentiel, il est possible de calculer le facteur  $\delta$  et de comparer son ordre de grandeur avec les résultats expérimentaux obtenus lors d'une coalescence dynamique (Métois *et al.*, 1974; Essid, 1994).

De nos potentiels résulte une force d'interaction entre paire de cristallites qui s'écrit :

$$F(R) = -\frac{du}{dR} . \quad (4.3.1)$$

Puisque tous les chocs ne peuvent être efficaces, nous pouvons évaluer la barrière d'activation  $\Delta G$  qui doit être surmontée au cours du choc pour mener à l'acte de coalescence. Cette barrière peut être calculée à partir de la force d'interaction de la façon suivante :

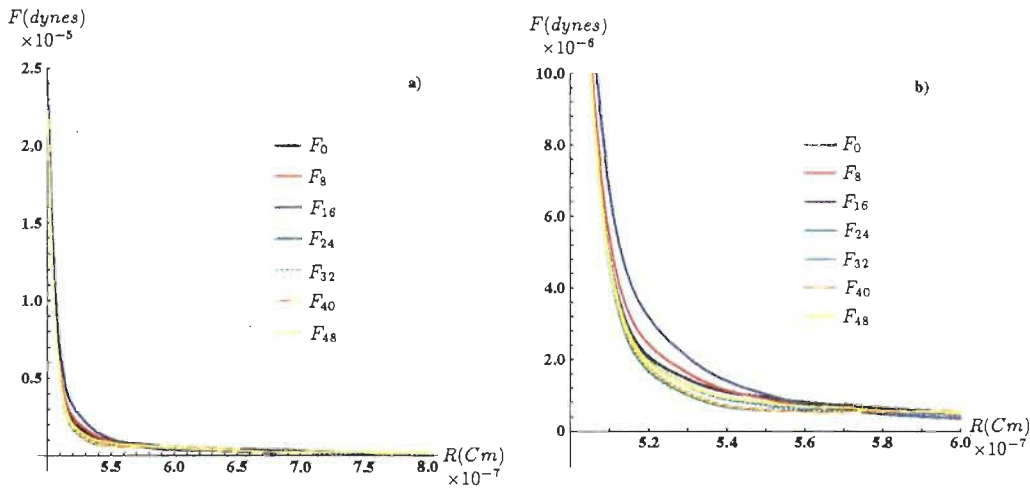
$$\Delta G = \int_0^\infty F(R) dR . \quad (4.3.2)$$

Finalement le facteur  $\delta$  s'obtient avec la relation:

$$\delta = \exp \left[ - \frac{\Delta G}{R^* T} \right], \quad (4.3.3)$$

où  $T$  est la température de mise en équilibre de la collection de cristallites (ou température du recuit), et  $R^*$  la constante des gaz parfaits.

L'équation (4.3.1), nous a permis de tracer la force d'interaction correspondant aux potentiels de paire ( $u^0, u^8, \dots, u^{48}$ ). Ces forces, comme on peut le voir dans la figure 4.7a, deviennent négligeables à partir de  $8 \times 10^{-7} \text{ cm}$ . La valeur de la force pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm}$  (voir tabl. 4.2) permet de distinguer davantage les interactions car à première vue les courbes se ressemblent beaucoup. Un agrandissement de la région comprise entre  $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $6,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$  (voir figure 4.7b), nous permet de noter que l'ordre des courbes ( $F_0, F_8, \dots, F_{48}$ ) a changé par rapport aux potentiels de la figure 4.6b. Ce sont donc tous les aspects de la courbe de potentiel qui déterminent la force d'interaction et non la barrière de potentiel.



**Figure 4.7** Force d'interaction entre paire de cristallites pour les 7 quadrants de  $60^\circ$ , décalés respectivement de  $8, 16, 24, 32, 40$  et  $48^\circ$  par rapport à un quadrant  $0^\circ$  pris comme origine : a) entre  $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $8,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ; b) entre  $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$  et  $6,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$ .

L'équation (4.3.2) qui détermine la barrière d'activation est évaluée de  $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}$  à  $3,0 \times 10^{-6} \text{ cm}$ , car il est inutile de pousser l'évaluation de cette

intégrale plus loin puisque nous savons que  $F(R)$  est négligeable à partir de  $2,0 \times 10^{-6} \text{ cm}$ . Le facteur  $\delta$  peut ainsi être calculé pour tous les quadrants d'une même plage du substrat (100)KCl. Sur le tableau 4.2 nous avons jumelé aux valeurs de  $\delta$ , la force d'interaction entre paire de cristallites pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm}$ . On trouve que  $\delta$  est en moyenne de l'ordre de  $6 \times 10^{-3}$ . Ce qui est très différent du facteur  $\delta$  trouvé expérimentalement  $((6 \pm 3) \times 10^{-6})$  par Métois *et al.* (1974).

**Tableau 4.2**

Valeur de  $\delta$  correspondant aux sept potentiels de la figure 4.6b et force d'interaction entre paire de cristallites pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm}$ .

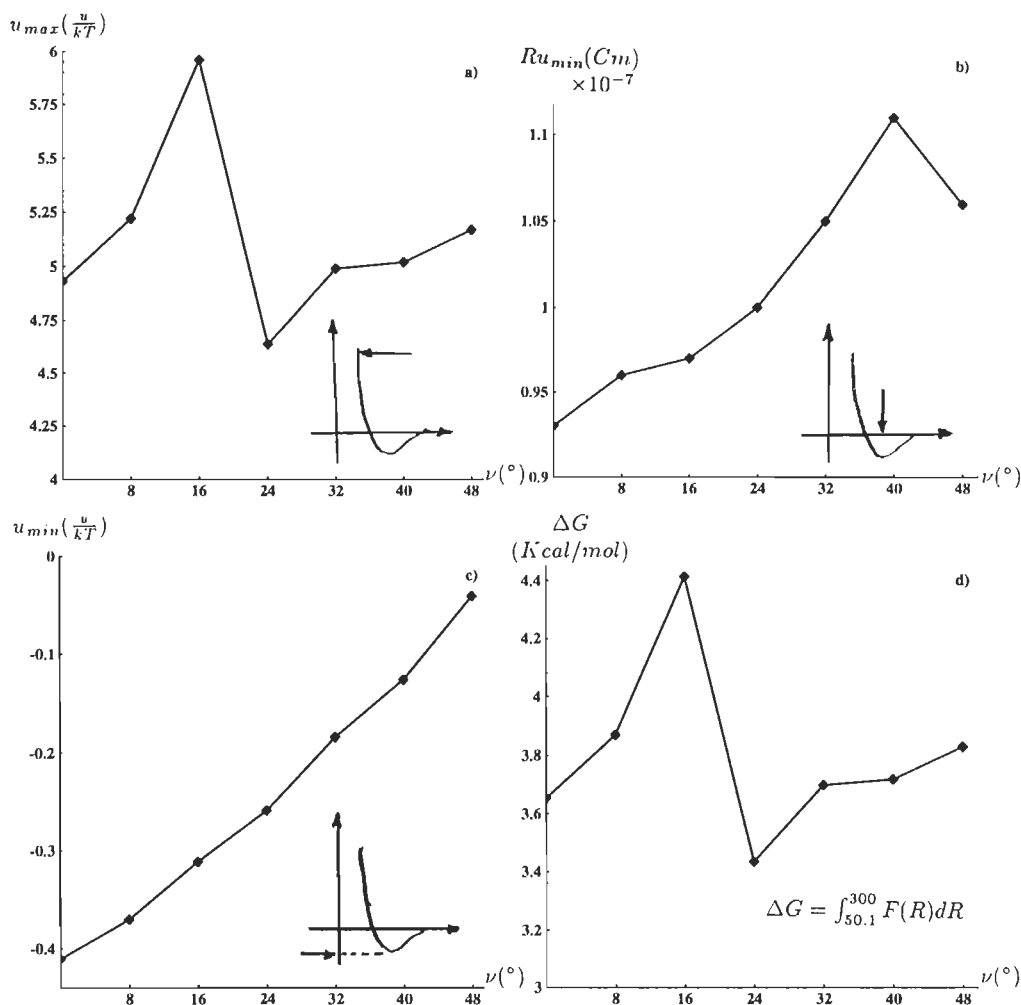
$\mu(^{\circ})$	$F(R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm})$ $\times 10^{-5} (\text{dynes cm}^{-1})$	$\delta$ $\times 10^{-3}$
0	2,20	7,2
8	2,27	5,4
16	2,45	2,5
24	2,17	9,7
32	2,19	6,8
40	2,17	6,6
48	2,17	5,7

#### 4.4 Discussion

Sur la figure 4.8 on retrouve quatre graphiques représentant respectivement: a) la valeur du potentiel pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm}$ , b) la position du potentiel minimum  $Ru_{\min}(\text{cm})$ , c) l'amplitude du minimum  $u_{\min}(u/kT)$  et d) la barrière d'activation  $\Delta G$ , en fonction de l'orientation azimutale des quadrants  $\nu$ . Les courbes ainsi présentées nous permettent de constater que la barrière d'activation présente une bonne corrélation avec la valeur de la barrière de potentiel pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} \text{ cm}$ . Cette corrélation disparaît très vite pour des valeurs croissantes de  $R$ . La comparaison de  $\Delta G$  avec l'amplitude du minimum



permet de le constater. Et puisque  $\Delta G$  représente la surface sous la courbe  $F(R)$ , il est normal de trouver ce lien car c'est la région comprise entre  $5,01 \times 10^{-7} cm$  et  $5,5 \times 10^{-7} cm$  qui contribue le plus à la barrière d'activation, (voir fig. 4.7a).



**Figure 4.8** a) barrière de potentiel pour  $R = 5,01 \times 10^{-7} cm$ ; b) position du potentiel minimum; c) valeur de potentiel minimum; d) barrière d'activation  $\Delta G$  en fonction de  $\nu$ .

Au-delà de  $8,0 \times 10^{-7} cm$ , la force d'interaction devient négligeable et ceci pour tous les quadrants (voir fig. 4.7a), et ceci même si les courbes de potentiel présentent un minimum variant en amplitude entre  $R = 9,3 \times 10^{-7} cm$  et  $R = 1,11 \times 10^{-7} cm$ . Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le paragraphe 4.2, le minimum est relié à la position la plus probable du premier voisin. L'atténuation rapide de la force d'interaction indique combien il est facile pour

un cristallite de s'approcher d'un autre, car en statistique tous les évènements sont possibles, mais que l'approche devient difficile avant le contact. Tandis que le minimum du potentiel nous rappelle que les cristallites s'influencent mutuellement et commencent à interagir bien avant d'arriver au contact.

Le facteur  $\delta$  étant calculé à partir de l'équation (4.3.3), il est normal de trouver une corrélation entre  $\Delta G$  et  $\delta$ . Mais à l'inverse de la barrière de potentiel, lorsque  $\Delta G$  est grand le facteur  $\delta$  est petit et vice versa.

## 4.5 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence l'anisotropie des interactions entre paire de cristallites. Cette anisotropie est due en partie à la structure du plan de clivage  $(100)KCl$ , qui intervient dans le processus de coalescence dynamique par l'intermédiaire d'une anisotropie de surface.

Le champ de contrainte généré par le cristallite sur le substrat s'étend bien au-delà des dimensions réelles du cristallite et possède une forme symétrique et anisotrope. C'est la position du minimum  $Ru_{min}$  et la barrière d'activation  $\Delta G$  qui peuvent servir comme point de départ pour un éventuel modèle représentant la forme de ce champ de contrainte.

La précision et les hypothèses de départ ont donné une méthode de calcul fiable mais, compte tenu des approximations faites lors de son élaboration, il y a place à l'amélioration. Toutefois la méthode nous a permis de corriger le facteur de réussite à l'acte de coalescence ( $\delta$ ) d'un facteur variant entre 700 et 2000 par rapport aux résultats obtenus par Métois *et al.* (1974).

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La forme du champ de contrainte est difficile à observer, car une des étapes servant à fabriquer les répliques de transfert est de dissoudre le substrat ( $KCl$ ) dans l'eau afin de pouvoir observer la disposition des cristallites les uns par rapport aux autres à l'aide de la microscopie électronique.

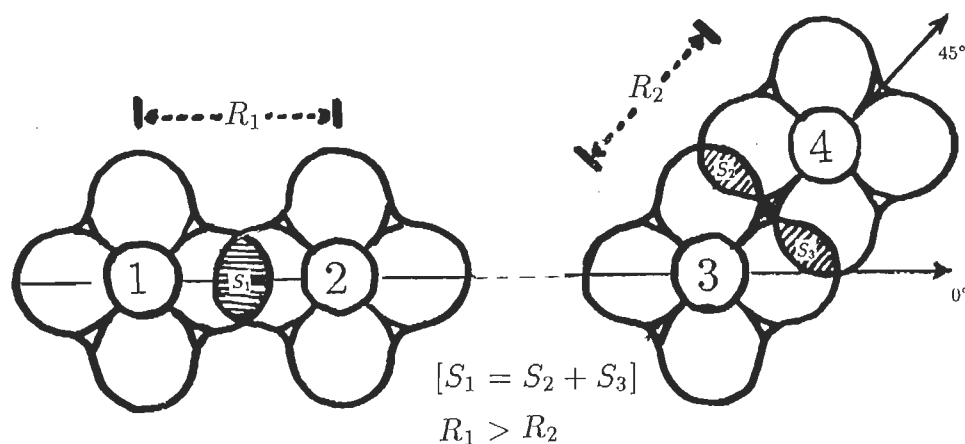
Nous proposons ici, un modèle représentant la forme du champ de contrainte engendré sur le substrat par la présence d'un cristallite d'or. Ce modèle est basé sur les travaux de Geguzin *et al.* (1974) et de Matsokin (1993) qui ont réussi, sur une plus grande échelle<sup>†</sup>, à capter de visu des "rosettes de frittage". Ces dernières étant formées lors d'un dépôt de  $LiF$  amorphe sur un plan de clivage (100) $LiF$ . Le champ de contrainte ("rosette") développé lors d'un mécanisme de frittage se présente sous la forme de lobes symétriques et s'étendent bien au-delà des dimensions du dépôt, un peu comme un trèfle à quatre feuilles.

Dans notre cas, nous avons mis en évidence un champ de contrainte symétrique et de type anisotrope. Supposons que ce champ de contrainte soit de la même forme que les "rosettes" étudiées par Matsokin et imaginons deux cristallites s'approchant l'un de l'autre dans deux directions différentes, disons 0 et 45 degrés (voir fig. 5.1). On constate, que pour une même surface de recouvrement des champs de contrainte, partie hachurée de la figure 5.1, les distances inter-cristallites ne sont pas les mêmes. La distance  $R_2$  entre les cristallites 3 et 4 pour une approche à 45° est plus petite que la distance  $R_1$  entre les cristallites 1 et 2 pour une approche à 0 degré. De plus, si cette surface de recouvrement

---

<sup>†</sup> Les échelles de grandeurs ne sont pas comparables, les dépôts de  $LiF$  utilisés par Geguzin et Matsokin sont dix mille fois plus grands que nos cristallites d'or.

représente l'événement le plus probable, on peut alors expliquer les différentes positions du premier minimum dans les courbes de potentiel (voir fig. 4.6b).



**Figure 5.1** Schématisation du recouvrement des champs de contrainte pour deux directions différentes.

D'autre part, si on force l'approche des deux cristallites, la barrière d'activation sera plus grande dans le cas des cristallites 3 et 4 à  $45^\circ$ , car la surface de recouvrement des champs de contrainte augmente beaucoup plus vite que dans l'autre cas. Ceci explique pourquoi les courbes de potentiel sont différentes et fonction du quadrant considéré. Le modèle proposé ne peut être vérifié sans que l'ouverture des quadrants ( $\nu$ ) soit réduite en deçà de 10 degrés. Ce qui permettrait d'obtenir des fonctions de distribution beaucoup plus proches du concept de fonction de corrélation et du même coup confirmer la forme exacte du champ de déformation autour du cristallite.

De nos résultats, découle un facteur  $\delta$  de l'ordre de  $6 \times 10^{-3}$  qui est encore loin du  $(6 \pm 3) \times 10^{-6}$  trouvé expérimentalement. Néanmoins, nous pensons que, outre l'anisotropie du substrat, l'orientation mutuelle des cristallites lors du contact est un autre facteur qui doit influencer l'acte de coalescence. Beaucoup de travail doit donc être fait au niveau de l'acte de coalescence pour expliquer toute la physique mis en jeu lors d'une coalescence dynamique, sur laquelle repose la formation des couches minces.

## APPENDICE A

### FONCTION DE GREEN

La solution de l'équation (1.3.4) ne peut être déterminée que par l'utilisation d'une fonction auxiliaire. Cette méthode, communément appelée fonction de Green, nous amène au théorème qui suit.

#### A.1 Théorème

Considérons l'équation de Laplace sous la forme suivante :

$$(\Delta + c^2)\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (A.1.1)$$

avec  $\phi(\vec{r})\psi(\vec{r})$  comme étant le produit de deux fonctions quelconques et  $c$  une constante. Supposons ensuite que l'on connaisse une fonction  $G(\vec{r})$  telle que :

$$(\Delta + c^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (A.1.2)$$

où  $G(\vec{r})$  est la fonction de Green associée à l'opérateur  $(\Delta + c^2)$ . Alors, toute fonction  $\psi(\vec{r})$  qui satisfait la relation :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_o(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (A.1.3)$$

vérifie l'équation (A.1.1). Ici  $\psi_o(\vec{r})$  est la solution de l'équation homogène :

$$(\Delta + c^2)\psi_o(\vec{r}) = 0 \quad (A.1.4)$$

## A.2 Solution de l'équation (1.3.4)

Nous voulons résoudre l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\Delta_1[\ln g_{12} + \tilde{u}_{12}] &= -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_1 \{g_{13} \nabla_1 \tilde{u}_{13}\} d\vec{r}_3 \\ &\equiv H_{12}\end{aligned}\tag{A.2.1}$$

Considérons  $H_{12}$  comme étant le produit de deux fonctions quelconques et appliquons le théorème (A.1), dans lequel on va poser :

$$\begin{aligned}c &= 0 \\ \psi(\vec{r}) &\equiv \ln g_{12} + \tilde{u}_{12} \\ \phi(\vec{r})\psi(\vec{r}) &\equiv H_{12}\end{aligned}\tag{A.2.2}$$

Dans ce cas, l'équation (A.1.3) s'écrit :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_0 + \int G(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}'\tag{A.2.3}$$

Selon le théorème, toute solution qui satisfait cette équation sera aussi solution de l'équation cherchée, soit (A.2.1). Pour cela, il faut déterminer le produit  $\phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')$ , ainsi que la forme de la fonction de Green correspondante. Notre système de référence, concernant la position des particules dans le plan, implique la correspondance suivante  $\vec{r} = \vec{r}_1$ ,  $\vec{r}' = \vec{r}_4$ . On peut alors écrire :

$$H_{14} \equiv -\rho \int_S [g_{23} - 1] \nabla_4 \{g_{43} \nabla_4 \tilde{u}_{43}\} d\vec{r}_3 = \phi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')\tag{A.2.4}$$

D'autre part, si on néglige les termes correctifs de la fonction de distribution radiale comme première approximation pour une paire de particules, on s'aperçoit que la condition initiale de (A.2.3) est nulle, soit :

$$(\ln g_{12} + \tilde{u}_{12})_0 = 0 \quad (\text{A.2.5})$$

Nous connaissons trois formes conventionnelles de la fonction de Green  $G(\vec{r} - \vec{r}') \equiv G_{14}$  correspondant à l'opérateur  $(\Delta + c^2)$ , ces trois formes sont :

$$\begin{aligned} G_{14} &= (2\pi)^{-1} \ln(|r_{14}|) \\ G_{14} &= -(2\pi)^{-1} \ln(|r_{14}|) \\ G_{14} &= 2 \ln(|r_{14}|) \end{aligned} \quad (\text{A.2.6})$$

Kappus (1978) utilisa la première fonction de Green de (A.2.6) dans le but de trouver une solution caractérisant le mieux le problème. Suivant ce choix, nous trouvons :

$$\ln g_{12} + \tilde{u}_{12} = (2\pi)^{-1} \int_S \ln(r_{14}) H_{14} d\vec{r}_4 \quad (\text{A.2.7})$$

Cette relation vérifie l'équation (A.2.3) et par conséquent le théorème (A.1) prescrit que la relation (A.2.7) vérifie également l'équation (A.2.1).

## APPENDICE B

### SOLUTION DE L'INTÉGRALE I

La dernière intégrale de l'équation (1.4.5) peut être évaluée comme suit :

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (B.1)$$

Il est convenable de travailler avec des bornes d'intégration de 0 à  $\pi$  plutôt que de 0 à  $2\pi$ . C'est pourquoi nous avons séparé  $I$  en deux intégrales:

$$I = \int_0^{\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_{\pi}^{2\pi} \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \quad (B.2)$$

La prochaine étape consiste à transformer les bornes de la deuxième intégrale de (B.2) avec l'aide du changement de variable suivant:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha' = \alpha - \pi \\ \alpha = \alpha' + \pi \end{array} \right\} \text{ donc } \left\{ \begin{array}{ll} \alpha = \pi & \rightarrow \alpha' = 0 , \\ \alpha = 2\pi & \rightarrow \alpha' = \pi . \end{array} \right. \quad (B.3)$$



L'équation (B.2) devient :

$$\begin{aligned}
 I = & \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha \\
 & + \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos(\alpha' + \pi))}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos(\alpha' + \pi))} d(\alpha' + \pi) .
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

Et on poursuit, toujours dans le deuxième terme de (B.4), avec le changement de variable  $\alpha' = \alpha$ . Après simplification on a :

$$I = \int_0^\pi \frac{l(l - s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} d\alpha + \int_0^\pi \frac{l(l + s \cos \alpha)}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} d\alpha . \tag{B.5}$$

Les deux intégrales de l'équation (B.5) possèdent maintenant les mêmes bornes d'intégration. Si on sépare ces deux intégrales, nous avons :

$$\begin{aligned}
 I = & \int_0^\pi \frac{l^2 d\alpha}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} + \int_0^\pi \frac{l^2 d\alpha}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} + \\
 & + \int_0^\pi \frac{ls \cos \alpha d\alpha}{(l^2 + s^2 + 2ls \cos \alpha)} - \int_0^\pi \frac{ls \cos \alpha d\alpha}{(l^2 + s^2 - 2ls \cos \alpha)} .
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Pout simplifier la notation posons  $A = (l^2 + s^2/2ls)$  ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{l}{2s} \int_0^\pi \frac{d\alpha}{A - \cos \alpha} + \frac{l}{2s} \int_0^\pi \frac{d\alpha}{A + \cos \alpha} + \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{A + \cos \alpha} - \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\cos \alpha d\alpha}{A - \cos \alpha} .
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

On a converti le dénominateur de chaque intégrale pour voir plus clair et aussi pour mieux profiter du prochain changement de variable. Nous allons poser  $t = \tan(\alpha/2)$  dans le but de retrouver dans chaque intégrale une forme plus familière et facilement intégrable. Les bornes changent de la façon suivante:

$$\begin{aligned}
 \alpha = 0 & \rightarrow t = 0 , \\
 \alpha = \pi & \rightarrow t = \infty .
 \end{aligned} \tag{B.8}$$

Si nous utilisons les deux identités trigonométriques suivantes :

$$\begin{aligned}
 1 + \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) &= \frac{1}{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} , \\
 1 + \cos \alpha &= 2 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) .
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

On peut transformer  $\cos \alpha$  et  $d\alpha$  :

$$\begin{aligned} d\alpha &= 2\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right), \\ &= 2(1+t^2)^{-1}dt, \end{aligned} \tag{B.10}$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= 2(1+t^2)^{-1} - 1, \\ &= \frac{1-t^2}{1+t^2}. \end{aligned}$$

Avec (B.8) et (B.10), L'intégrale  $I$  prend la forme qui suit :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2s} \int_0^\infty \frac{2l(1+t^2)^{-1}dt}{A - \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} + \frac{1}{2s} \int_0^\infty \frac{2l(1+t^2)^{-1}dt}{A + \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} + \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]2(1+t^2)^{-1}dt}{A + \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]2(1+t^2)^{-1}dt}{A - \left[\frac{1-t^2}{1+t^2}\right]}, \end{aligned} \tag{B.11}$$

qui se simplifie :

$$\begin{aligned} I &= \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)A - (1-t^2)} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)A + (1-t^2)} + \\ &+ \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) + (1-t^2)]} - \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) + (1-t^2)]} \\ &- \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) - (1-t^2)]} + \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[A(1+t^2) - (1-t^2)]}. \end{aligned} \tag{B.12}$$

On peut maintenant réarranger le dénominateur de chaque intégrale de  $I$  pour enfin trouver :

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \\
 & + \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} - \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\
 & - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} + \int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A-1) + (A+1)t^2]} .
 \end{aligned}
 \tag{B.13}$$

Les quatre dernières intégrales nécessitent davantage de développement, nous voulons ainsi retrouver pour ces quatre intégrales une forme semblable à celles des deux premières. Voici comment :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\
 & = \int_0^\infty \left[ \frac{a}{(1+t^2)} + \frac{b}{(A+1) + (A-1)t^2} \right] dt .
 \end{aligned}
 \tag{B.14}$$

Nous avons utilisé la méthode des fractions partielles. Ainsi, pour trouver les coefficients  $a$  et  $b$  on pose les deux numérateurs égaux :

$$1 = a [(A+1) + (A-1)t^2] + b (1+t^2) . \tag{B.15}$$

On a donc un polynôme en  $t$  de degré deux de chaque côté du signe d'égalité. Cela nous permet d'égaliser les coefficients de chaque terme d'une même puissance, nous permettant de trouver deux équations avec nos deux inconnues :

$$\begin{aligned} 1 &= a(A+1) + b, \\ 0 &= a(A-1) + b. \end{aligned} \tag{B.16}$$

On peut facilement trouver  $a$  et  $b$  et revenir à l'équation (B.14) pour écrire :

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\ &\quad - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}. \end{aligned} \tag{B.17}$$

La démarche est la même pour calculer les deux intégrales en  $t^2$ , il faut par contre additionner 1 puis le soustraire. Voici un exemple :

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{t^2 dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]} \\ &= \int_0^\infty \frac{((t^2+1)-1)dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]}, \\ &= \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)[(A+1) + (A-1)t^2]}, \\ &= \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)}, \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}. \end{aligned} \tag{B.18}$$

Après avoir simplifié toutes les intégrales de (B.13) suivant la méthode prescrite, nous sommes en mesure d'exprimer l'intégrale  $I$  sous une forme contenant seize termes. Voici la démarche :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{l}{s} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} - \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} \\
& + \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)} \\
& - \frac{A}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} - \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2} .
\end{aligned}$$

(B.19)

On trouve finalement :

$$\begin{aligned}
I = & \frac{l}{s} \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_1} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_2} \right] \\
& - A \left[ \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A+1) + (A-1)t^2}}_{I_3} + \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(A-1) + (A+1)t^2}}_{I_4} \right] \quad (B.20) \\
& + 2 \underbrace{\int_0^\infty \frac{dt}{(1+t^2)}}_{I_5} ;
\end{aligned}$$

les intégrales (B.20) sont de la forme :

$$\int \frac{dt}{a^2 + t^2} = \frac{1}{a} \tan^{-1}(t/a) , \quad (B.21)$$

ce qui nous permet de calculer les cinq intégrales qui composent  $I$  :

$$I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = \frac{\pi}{2} (A^2 - 1)^{-1/2} , \quad (B.22)$$

$$I_5 = \frac{\pi}{2} ,$$

et,

$$\begin{aligned}
I &= \pi (A^2 - 1)^{-1/2} \left[ \frac{l}{s} - A \right] + \pi , \\
&= \pi \left[ \frac{l^4 + s^4}{(2ls)^2} - \frac{1}{2} \right]^{\frac{-1}{2}} \left[ \frac{l^2 - s^2}{2ls} \right] + \pi ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\pi \left[ \frac{l-s}{2|l-s|} + \frac{1}{2} \right], \\
&= 2\pi \Theta(l-s),
\end{aligned}
\tag{B.23}$$

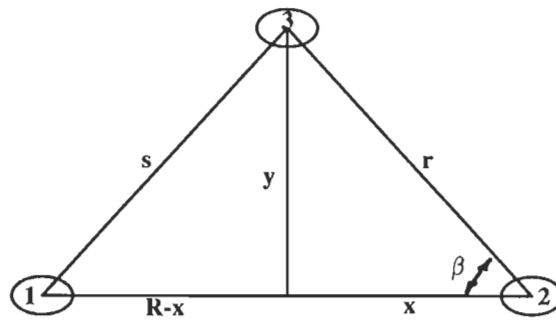
où  $\Theta$  est la fonction échelon définie par :

$$\Theta(l-s) = \begin{cases} 1 & \text{si } l > s, \\ 0 & \text{si } l < s. \end{cases}
\tag{B.24}$$



## APPENDICE C

### LOI DES COSINUS



$$r^2 = x^2 + y^2 \quad ; \quad s^2 = (R - x)^2 + y^2 , \quad (C.1)$$

$$(R - x)^2 = R^2 - 2Rx + x^2 , \quad (C.2)$$

$$s^2 = R^2 - 2Rx + (x^2 + y^2) ,$$

$$s^2 = R^2 - 2Rx + r^2 ,$$

$$s^2 = R^2 - 2Rr \cos \beta + r^2 ,$$

$$s = (R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^{1/2} . \quad (C.3)$$

## APPENDICE D

### TABLEAUX

**Tableau D1**

Valeurs expérimentales de la fonction de distribution dans différents quadrants,  
cas de l' $Au/(100)KCl$  ( $\bar{d} = 50\text{\AA}$  ;  $\rho = 4,7 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  ;  $T = 373 \text{ K}$ ) .

$r(\text{\AA})$	$g_{60}(r)^0$	$g_{60}(r)^{60}$	$g_{60}(r)^{120}$	$g_{60}(r)^{180}$	$g_{60}(r)^{240}$	$g_{60}(r)^{300}$
50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.43	0.43	0.43	0.44	0.42	0.43
70	0.89	0.83	0.83	0.89	0.81	0.83
80	1.16	1.12	1.08	1.15	1.11	1.07
90	1.56	1.34	1.26	1.55	1.33	1.26
100	1.69	1.42	1.34	1.71	1.42	1.33
110	1.58	1.39	1.33	1.57	1.38	1.32
120	1.45	1.31	1.22	1.44	1.31	1.22
130	1.30	1.20	1.11	1.31	1.20	1.11
140	1.18	1.12	1.04	1.18	1.12	1.04
150	1.07	1.04	1.00	1.07	1.04	1.00
160	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
170	0.94	1.00	1.00	0.95	1.00	1.00
180	0.89	1.00	1.00	0.89	1.00	1.00
190	0.91	1.00	1.00	0.92	1.00	1.00
200	0.94	1.00	1.00	0.93	1.00	1.00
210	0.97	1.00	1.00	0.96	1.00	1.00
220	0.99	1.00	1.00	0.98	1.00	1.00
230	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00



## APPENDICE E

### PROGRAMMES

L'évaluation de  $K_{BGY}$  pour la fonction  $g_{60}(r)^{32}$

---

```
<<g32deg8;
$RecursionLimit=50
AppendTo[$Echo,"stdout"];
K=Table[{R,
  Print[R];
  Table[{s,
    bi=Abs[R-s];
    b1=If[bi<50,50,bi];
    NIntegrate[res,{r,b1,R+s},WorkingPrecision->10,
      AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4]},
    {s,50,300,5}]}],
  {R,51,301,1}];
Save["G32deg8K51301",K];
Quit
```

---

La fonction "res" représente l'intégrant de l'équation (3.1.3). Celle-ci est activée lorsqu'on fait appel au fichier "g32deg8" à l'aide de la commande <<. Tout de même, voici comment est interprétée cette fonction en langage Mathematica :

$$\text{res} = r \left( \text{ig} - 1 \right) \left( \text{ArcSin} \left[ \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{(2rs)} \right] - \text{ArcSin} \left[ \frac{R^2(s^2 + r^2) - (s^2 - r^2)^2}{(2rsR^2)} \right] \right);$$

avec

$$\text{ig} = \text{Interpolation}[\text{d}, \text{InterpolationOrder} \rightarrow 6][r];$$

où "d" représente les données de la fonction de distribution  $g_{60}(r)^{32}$  ( voir tabl. D2).

Valeurs de  $K \rightarrow (R = 51 \text{ \AA})$ 

$R$	$s$	$K$
51	50	1742.000790448996
	55	1837.866820582705
	60	1829.9889468128
	65	1733.168500701514
	70	1562.084584220209
	75	1331.95478416131
	80	1053.983229515521
	85	742.8626530258386
	90	415.6447089799465
	95	85.406169853084
	100	-251.4663923699458
	105	-623.7520339459859
	110	-920.252313347243
	115	-1128.874006065347
	120	-1253.983108455216
	125	-1303.854349277296
	130	-1286.010332982227
	135	-1207.117938772817
	140	-1078.730817910171
	145	-917.435014335204
	150	-743.2967803283599
	155	-572.5310746758384
	160	-418.4488567715188
	165	-289.0913988622192
	170	-184.8040942169984
	175	-104.6338194484147
	180	-46.067688038202
	185	-9.89006280862645
	190	5.338317185198788
	195	6.690502880592745
	200	2.200622895155642
	205	-0.2239760753874868
	210	0.07663192236198304
	215	-0.0206966160311558
	220	-0.0007153164199283579
	225	0.
	230	0.
	235	0.
	240	0.
	245	0.
	250	0.
	255	0.
	260	0.
	265	0.
	270	0.
	275	0.
	280	0.
	285	0.
	290	0.
	295	0.
	300	0.

...

Voici comment trouver le poentiel initial à l'aide du potentiel de départ "pot\*"

---

```
<<G33deg8K51301;
<<g32deg8;
$RecursionLimit=50
AppendTo[$Echo,"stdout"];
Do[k=K[[x]];z[x+50]=k[[2]],{x,1,251,1}];
derive=D[pot,r];
po1=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=z[R];
  y=Interpolation[k1][r];
  i=derive y ig;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig] + 3.010-5 i1},
  {R,51,300,1}];
Save["g32deg8", po1];
Quit
```

---

\* pot= (1.213927662 10<sup>10</sup>)/r<sup>8</sup> + (3.005236562 10<sup>11</sup>)/r<sup>7</sup> + (4.616753845 10<sup>12</sup>)/r<sup>6</sup> - (2.305103251 10<sup>11</sup>)/r<sup>5</sup> + (4.126091216 10<sup>9</sup>)/r<sup>4</sup> - (3.061018755 10<sup>7</sup>)/r<sup>3</sup> + 77205.26365/r<sup>2</sup>;

Potentiel initial  $\rightarrow$  pol

$R$	pol	$R$	pol (suite)
51	2.8099	102	-0.1752
52	2.2325	103	-0.1799
53	1.9279	104	-0.1833
54	1.7253	105	-0.1851
55	1.5716	106	-0.1837
56	1.4440	107	-0.1805
57	1.3315	108	-0.1758
58	1.2286	109	-0.1701
59	1.1327	110	-0.1638
60	1.0429	111	-0.1590
61	0.9588	112	-0.1545
62	0.8804	113	-0.1504
63	0.8077	114	-0.1465
64	0.7408	115	-0.1426
65	0.6796	116	-0.1372
66	0.6238	117	-0.1313
67	0.5731	118	-0.1252
68	0.5271	119	-0.1189
69	0.4851	120	-0.1127
70	0.4466	121	-0.1075
71	0.4102	122	-0.1029
72	0.3762	123	-0.0988
73	0.3443	124	-0.0951
74	0.3142	125	-0.0916
75	0.2858	126	-0.0878
76	0.2587	127	-0.0839
77	0.2328	128	-0.0798
78	0.2078	129	-0.0754
79	0.1835	130	-0.0706
80	0.1600	131	-0.0652
81	0.1369	132	-0.0595
82	0.1143	133	-0.0533
83	0.0921	134	-0.0468
84	0.0703	135	-0.0402
85	0.0489	136	-0.0337
86	0.0277	137	-0.0272
87	0.0070	138	-0.0210
88	-0.0129	139	-0.0150
89	-0.0322	140	-0.0094
90	-0.0504	141	-0.0043
91	-0.0674	142	0.0003
92	-0.0831	143	0.0045
93	-0.0975	144	0.0082
94	-0.1106	145	0.0115
95	-0.1224	146	0.0148
96	-0.1327	147	0.0177
97	-0.1418	148	0.0199
98	-0.1499	149	0.0215
99	-0.1570	150	0.0223
100	-0.1633	151	0.0215
101	-0.1696	...	...

Itérations successives\*

---

```
<<G33deg8K51301;
<<g32deg8;
AppendTo[$Echo,"stdout"];
Do[k=K[[x]];ka[x+50]=k[[2]],{x,1,251,1}];
Clear[r];
pe=po1;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig] + 3.0 10-5 i1},
  {R,51,300,1}];
Clear[r];
po2=ps;
Save["g32deg8",po2];
n=po1;
n1=po2;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,250,1}];
Save["g32deg8",sdp]
If[sdp< 10-3,Quit[]];
Clear[r];
pe=po2;
ip=Interpolation[pe][r];
```

---

\* Cet exemple est donné pour  $\epsilon < 10^{-3}$



```

der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig] + 3.0 10-5 i1},
  {R,51,300,1}];
Clear[r];
po3=ps;
Save["g32deg8",po3];
n=po2;
n1=po3;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,250,1}];
Save["g32deg8",sdp]
If[sdp< 10-3,Quit[]];
pe=po3;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig] + 3.0 10-5 i1},

```

```

      {R,51,300,1});
Clear[r];
po4=ps;
Save["g32deg8",po4];
n=po3;
n1=po4;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,250,1}];
Save["g32deg8",sdp];
If[sdp< 10-3,Quit[]];
pe=po4;
ip=Interpolation[pe][r];
der=D[ip,r];
ps=Table[{R,
  Clear[r];
  Print[R];
  k1=ka[R];
  u=Interpolation[k1][r];
  i=der u ig;
  i1=NIntegrate[i,{r,51,300},WorkingPrecision->10,
    AccuracyGoal->1,PrecisionGoal->4];
  r=R;
  x=-Log[ig] + 3.0 10-5 i1},
  {R,51,300,1}];
Clear[r];
po5=ps;
Save["g32deg8",po5];
n=po4;
n1=po5;
sdp=0;
Do[y=n[[x]];z=y[[2]];y1=n1[[x]];z1=y1[[2]];dif=Abs[z-z1];sdp=sdp+dif,
{x,1,250,1}];
Save["g32deg8",sdp];
If[sdp< 10-3,Quit[]];

```

Deuxième itération  $\rightarrow$  po2

$R$	po2	$R$	po2 (suite)
51	2.7989	102	-0.1744
52	2.2219	103	-0.1790
53	1.9177	104	-0.1824
54	1.7156	105	-0.1842
55	1.5623	106	-0.1829
56	1.4351	107	-0.1798
57	1.3230	108	-0.1751
58	1.2205	109	-0.1694
59	1.1250	110	-0.1631
60	1.0356	111	-0.1583
61	0.9519	112	-0.1538
62	0.8739	113	-0.1497
63	0.8016	114	-0.1457
64	0.7351	115	-0.1417
65	0.6742	116	-0.1362
66	0.6188	117	-0.1303
67	0.5684	118	-0.1240
68	0.5227	119	-0.1176
69	0.4810	120	-0.1112
70	0.4429	121	-0.1060
71	0.4067	122	-0.1013
72	0.3730	123	-0.0970
73	0.3414	124	-0.0932
74	0.3116	125	-0.0896
75	0.2834	126	-0.0857
76	0.2566	127	-0.0817
77	0.2308	128	-0.0775
78	0.2061	129	-0.0730
79	0.1821	130	-0.0681
80	0.1587	131	-0.0626
81	0.1358	132	-0.0568
82	0.1134	133	-0.0506
83	0.0914	134	-0.0440
84	0.0698	135	-0.0374
85	0.0485	136	-0.0308
86	0.0274	137	-0.0243
87	0.0069	138	-0.0181
88	-0.0129	139	-0.0121
89	-0.0320	140	-0.0065
90	-0.0502	141	-0.0014
91	-0.0670	142	0.0031
92	-0.0827	143	0.0073
93	-0.0970	144	0.0110
94	-0.1100	145	0.0143
95	-0.1217	146	0.0175
96	-0.1320	147	0.0203
97	-0.1410	148	0.0225
98	-0.1490	149	0.0240
99	-0.1561	150	0.0247
100	-0.1624	151	0.0237
101	-0.1687	...	...

sdp = 0.566715

Troisième itération  $\rightarrow$  po3

$R$	po3	$R$	po3 (suite)
51	2.7991	102	-0.1742
52	2.2225	103	-0.1789
53	1.9180	104	-0.1823
54	1.7158	105	-0.1841
55	1.5625	106	-0.1828
56	1.4353	107	-0.1797
57	1.3232	108	-0.1750
58	1.2207	109	-0.1693
59	1.1253	110	-0.1630
60	1.0359	111	-0.1582
61	0.9521	112	-0.1537
62	0.8741	113	-0.1496
63	0.8018	114	-0.1457
64	0.7353	115	-0.1417
65	0.6744	116	-0.1362
66	0.6190	117	-0.1302
67	0.5687	118	-0.1240
68	0.5229	119	-0.1176
69	0.4812	120	-0.1112
70	0.4431	121	-0.1060
71	0.4070	122	-0.1013
72	0.3732	123	-0.0971
73	0.3416	124	-0.0932
74	0.3119	125	-0.0896
75	0.2836	126	-0.0857
76	0.2568	127	-0.0817
77	0.2311	128	-0.0775
78	0.2063	129	-0.0730
79	0.1823	130	-0.0682
80	0.1589	131	-0.0627
81	0.1361	132	-0.0569
82	0.1137	133	-0.0507
83	0.0917	134	-0.0442
84	0.0700	135	-0.0375
85	0.0487	136	-0.0309
86	0.0277	137	-0.0245
87	0.0071	138	-0.0182
88	-0.0127	139	-0.0123
89	-0.0318	140	-0.0067
90	-0.0500	141	-0.0016
91	-0.0668	142	0.0030
92	-0.0824	143	0.0071
93	-0.0968	144	0.0109
94	-0.1098	145	0.0141
95	-0.1215	146	0.0173
96	-0.1318	147	0.0201
97	-0.1408	148	0.0223
98	-0.1489	149	0.0238
99	-0.1559	150	0.0245
100	-0.1622	151	0.0235
101	-0.1686	...	...

sdp = 0.026264

Quatrième itération  $\rightarrow$  po4

$R$	po4	$R$	po4 (suite)
51	2.7991	102	-0.1742
52	2.2222	103	-0.1789
53	1.9180	104	-0.1823
54	1.7158	105	-0.1841
55	1.5625	106	-0.1828
56	1.4353	107	-0.1797
57	1.3232	108	-0.1750
58	1.2207	109	-0.1693
59	1.1253	110	-0.1630
60	1.0359	111	-0.1582
61	0.9521	112	-0.1537
62	0.8741	113	-0.1496
63	0.8018	114	-0.1457
64	0.7353	115	-0.1417
65	0.6745	116	-0.1362
66	0.6190	117	-0.1302
67	0.5687	118	-0.1240
68	0.5229	119	-0.1176
69	0.4813	120	-0.1112
70	0.4431	121	-0.1060
71	0.4069	122	-0.1013
72	0.3732	123	-0.0971
73	0.3416	124	-0.0932
74	0.3119	125	-0.0896
75	0.2836	126	-0.0857
76	0.2568	127	-0.0817
77	0.2311	128	-0.0776
78	0.2063	129	-0.0730
79	0.1823	130	-0.0682
80	0.1589	131	-0.0627
81	0.1361	132	-0.0569
82	0.1137	133	-0.0507
83	0.0917	134	-0.0442
84	0.0700	135	-0.0375
85	0.0487	136	-0.0309
86	0.0277	137	-0.0245
87	0.0071	138	-0.0182
88	-0.0127	139	-0.0123
89	-0.0318	140	-0.0067
90	-0.0500	141	-0.0016
91	-0.0668	142	0.0030
92	-0.0824	143	0.0071
93	-0.0968	144	0.0108
94	-0.1098	145	0.0141
95	-0.1215	146	0.0173
96	-0.1318	147	0.0201
97	-0.1408	148	0.0223
98	-0.1489	149	0.0238
99	-0.1559	150	0.0245
100	-0.1622	151	0.0235
101	-0.1686	...	...

sdp = 0.001747

Potentiel Final→po5

$R$	po5	$R$	po5 (suite)
51	2.7991	102	-0.1742
52	2.2222	103	-0.1789
53	1.9180	104	-0.1823
54	1.7158	105	-0.1841
55	1.5625	106	-0.1828
56	1.4353	107	-0.1797
57	1.3232	108	-0.1750
58	1.2207	109	-0.1693
59	1.1253	110	-0.1630
60	1.0359	111	-0.1582
61	0.9521	112	-0.1537
62	0.8741	113	-0.1496
63	0.8018	114	-0.1457
64	0.7353	115	-0.1417
65	0.6745	116	-0.1362
66	0.6190	117	-0.1302
67	0.5687	118	-0.1240
68	0.5229	119	-0.1176
69	0.4813	120	-0.1112
70	0.4431	121	-0.1060
71	0.4070	122	-0.1013
72	0.3732	123	-0.0971
73	0.3416	124	-0.0932
74	0.3119	125	-0.0896
75	0.2836	126	-0.0857
76	0.2568	127	-0.0817
77	0.2311	128	-0.0776
78	0.2063	129	-0.0730
79	0.1823	130	-0.0682
80	0.1589	131	-0.0627
81	0.1361	132	-0.0569
82	0.1137	133	-0.0507
83	0.0917	134	-0.0442
84	0.0700	135	-0.0375
85	0.0487	136	-0.0309
86	0.0277	137	-0.0245
87	0.0071	138	-0.0182
88	-0.0127	139	-0.0123
89	-0.0318	140	-0.0067
90	-0.0500	141	-0.0016
91	-0.0668	142	0.0030
92	-0.0824	143	0.0071
93	-0.0968	144	0.0108
94	-0.1098	145	0.0141
95	-0.1215	146	0.0173
96	-0.1318	147	0.0201
97	-0.1409	148	0.0223
98	-0.1489	149	0.0238
99	-0.1559	150	0.0245
100	-0.1622	151	0.0235
101	-0.1686	...	...

sdp = 0.000842

## LISTE DES RÉFÉRENCES

- BACKMANN, L., SAWYER, D. L. et SIEGEL, B. M. 1965. *J. Appl. Phys.*, 38, 304.
- BAUER, E. 1958. "Phenomenological theory of crystal precipitation on surfaces." *Z.Krist.*, 110, 372-94.
- BAUER, E. et POPPA, H. 1972. "Recent advances in epitaxy." *Thin Sol. Films*, 12, 167-85.
- BORN, M. et GREEN, H.S. 1949. "A general kinetic theory of liquids.", Cambridge, Cambridge University Press.
- BUNN, C. W. 1933. "Adsorption, oriented overgrowth and mixed-crystal formation." *Proc. Roy. Soc., A* 141, 567-93.
- CABRERA, N. 1965. "Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent." *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 205-10.
- CHAKRAVERTY, B. K. 1967. "Grain size distribution in thin films I. Conservative systems. II. Non-conservative systems." *J. Phys. Chim. Sol.*, 28, 2401-21.
- CHAN, E. M. 1977. "Two-dimensional Born-Green-Yvon and other integral equations." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, 3477-86.
- CHAN, E. M. 1977. "Analysis of Au nuclei interactions on a (100) KCl surface." *J.Phys. C: Solid State Phys.*, 36 (3), 685-93.
- CHAPON, C. et MUTAFTSCHIEV, B. 1972. "Heterogeneous nucleation on linear defects." *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 77, 93-104.
- ESSID, M. 1994. "Comportement collectif d'une population de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl." Université du Québec à Trois-Rivières.
- GEGUZIN, YA. E., DZYUBA, A. S., INDENBOM, V. L. et OVCHARENKO, N. N. 1974. "Dislocations formed during the sintering of solids ("sintering rosettes")" *Sov. Phys. Crystallogr.*, 18, 502.
- GUERCHI, D. 1994. "Équation de Born-Green-Yvon pour un système à deux dimensions : cas isotrope et anisotrope." Université du Québec à Trois-Rivières.
- HENRION, J. et RHEAD, G. E. 1972. "L.E.E.D. studies of the first stages of deposition and melting of lead on low index faces of copper." *Surface Sci.*, 29, 20-36.
- HILL, T. L. 1956. *Statistical Mechanics*, New York, McGraw-Hill.
- HOCART, R. et MATHIEW-SICAUD, A. 1949. "Oriented overgrowths and stabilization at ordinary temperatures of the cubic (I), tetragonal (II), and orthorhombic (III) phases of ammonium nitrate." *Crystal growth, Disc. Far. Soc. n° 5*, 237-42.

- KAPPUS, W. 1978. "Two-dimensional Born-Green-Yvon equation with anisotropic interactions." *J.Phys. C: Solid State Phys.*, 11, L565-67.
- KERN, R., MASSON, A. et MÉTOIS, J. J. 1971. "Brownian migration of crystallites on a surface and relation with epitaxy. II Theory." *Surface Sci.*, 27, 483-89.
- KIRKWOOD, J. G. 1935. "Statistical mechanics of fluids mixtures." *J. Chem. Phys.*, 3, 300-13.
- MASSON, A. et KERN, R. 1968. "Condensation de l'or sur du silicium clivé." *J. Cryst. Growth*, 2, 227.
- MASSON, A., MÉTOIS, J. J. et KERN, R. 1971. *Advances in epitaxy*, VEB Leipzig, 103.
- MATSOKIN, V. P. 1993. "Relaxation of stresses accompanied by the formation of dislocations and cracks on establishment of a contact between different crystals." *Phys. Solid State*, 35 (9), 1216-21.
- MÉTOIS, J. J., GAUCH, M., MASSON, A. et KERN, R. 1972. "Épitaxie: phénomène de postnucléation sur l'exemple des couches minces discontinues d'aluminium et d'or sur (100) KCl." *Thin Sol. Films*, 11, 205.
- MÉTOIS, J. J., ZANGHI, J. C., ERRE, R. et KERN, R. 1974. "Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces (cas de l'or sur (100) KCl) *Thin Sol. Films*, 22, 331-50.
- MONIER, J. C. 1954 a. "Epitaxy by sublimation. Organic crystalline deposits on different natural or artificial nonorganic crystalline specimens." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1029-48.
- MONIER, J. C. 1954 b. "Epitaxy obtained by sublimation." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1173-1228.
- MONIER, J. C. 1954 c. "Epitaxy of arsenolite on covellite." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1315-21.
- MONIER, J. C. 1954 d. "Epitaxy obtained by sublimation." *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 77, 1214-20.
- NEUHAUS, A. 1950. "Reaction kinetics of oriented precipitations." *Fortsch. Min.*, 28, 58-63.
- PHILLIPS, W. B., DESLOGE, E. A. et SKOFRONICK, J. G. 1968. "A mechanism to account for observed morphological changes in discontinuous gold films following deposition." *J. Appl. Phys.*, 39(7), 3210-18.
- ROBERTSON, D. 1973. "Coalescence kinetics of migrating crystallites *J. Appl. Phys.*, 44, 3924.
- ROYER, L. 1928. *Bull. Soc. fr. Minéral., Cristallogr.*, 51, 7.
- SEIFERT, H. 1953. *Structure and properties of solid surfaces*, Presses de l'Université de Chicago, éditeur Gonier et Smith, 318-372.



SEPULVEDA, A. et RHEAD, G. E. 1977. "Auger electron spectroscopy of adsorbed metal monolayers. Lead on low-index and stepped copper surfaces." *Surface Sci.*, 66, 436-48.

THOMY, A. et DUVAL, X. 1969. *J. Chim. Phys.*, 66, 1966.

THOMY, A., REGNIER, J., MENAUCOURT, J. et DUVAL, X. 1970. "Adsorption of simple molecules on graphite. III. Passage of the first layer through three successive strates." *J. Chim. Phys.*, 67, 1101-10.

THOMY, A. et DUVAL, X. 1972. "The different stages of the formation of an adsorbed film of a rare gas or methane on a uniform graphite surface." *Cryst. Growth*, 13/14, 159-63.

VENABLES, J. A. 1973. "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics." *Phil. Mag.*, 27 (3), 697-738.

WALTON, D. 1962. "Nucleation of vapour deposits." *J. Chim. Phys.*, 37, 2182-88.

WALTON, D. 1963. "Nucleation of Silver on Sodium Chloride." *J. Chim. Phys.*, 38, 2698-2704.

YVON, J. 1935. "*La théorie statistique des fluides et l'équation d'état.*", Paris, Herman.

ZANGHI, J. C. 1975. "*Interactions entre cristallites sur un support.*" Université d'Aix Marseille.

ZANGHI, J. C., METOIS, J. J. et KERN, R. 1974. "Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate." *Phil. Mag.*, 29, 1213.

ZANGHI, J. C., METOIS, J. J. et KERN, R. 1975. "Elastic interaction between small nuclei." *Surface Sci.*, 52, 556.